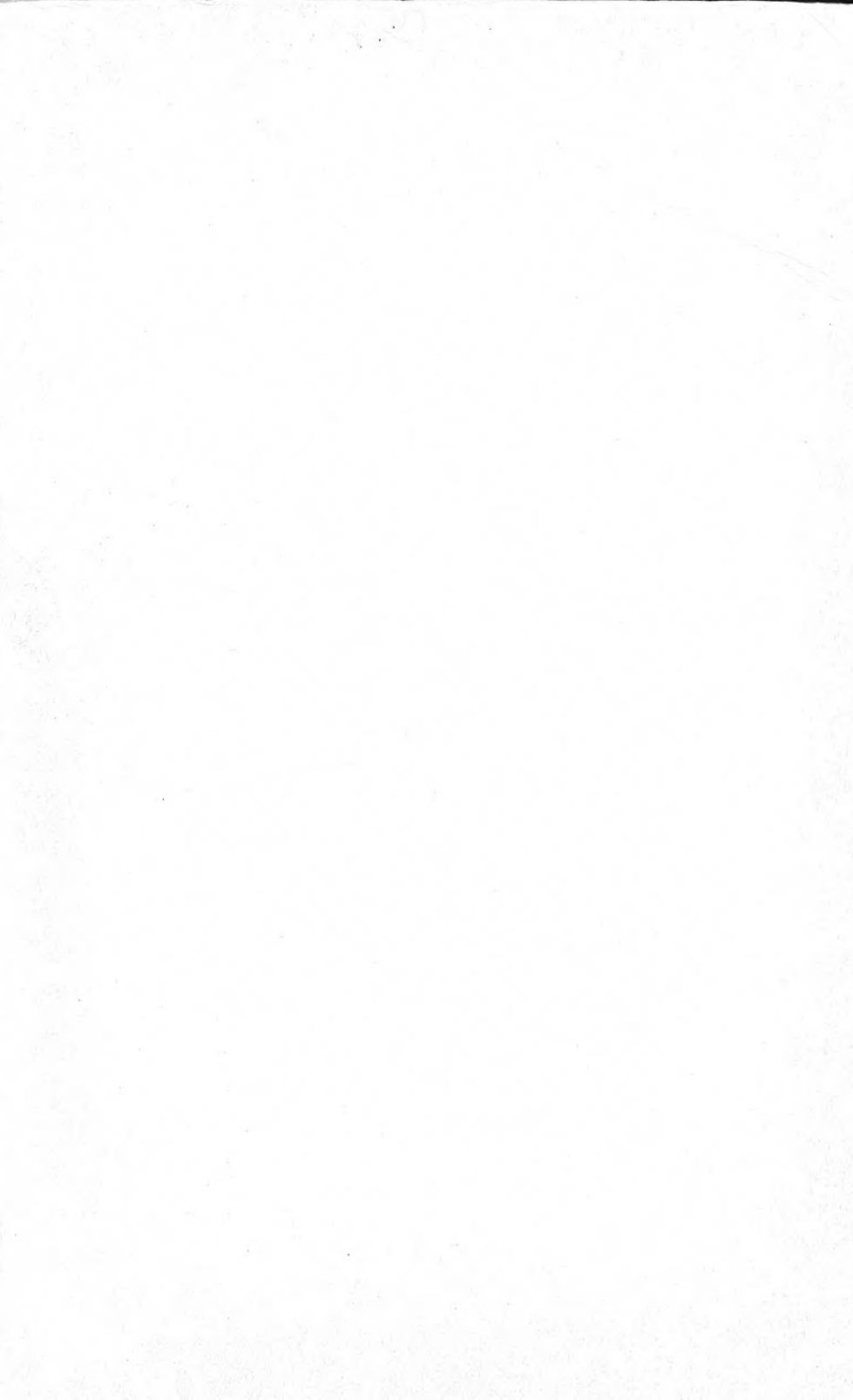


**А. А. ВЕРТМАН
А. М. САМАРИН**



**СВОЙСТВА
РАСПЛАВОВ
ЖЕЛЕЗА**





АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ им. А. А. БАЙКОВА

В. Байков



А. А. Вертман, А. М. Самарин

СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1969

Свойства расплавов железа. А. А. В е р т м а н, А. М. С а м а р и н.
Изд-во «Наука». 1969 г. 1—280.

В монографии рассмотрены основные теоретические представления о структуре жидких металлов. Детально изложены результаты оригинальных исследований авторов по изучению строения и свойств железа, никеля и кобальта, а также их сплавов в жидком состоянии. Специальный раздел работы посвящен результатам изучения свойств железоуглеродистых расплавов. Большинство данных этого раздела публикуется впервые. Обобщена экспериментальная информация о строении и свойствах жидких сплавов системы железо — углерод, что позволило по-новому осветить вопросы строения сплавов, а также механизм ряда технологических процессов, в частности процесса модифицирования чугуна.

Издание рассчитано на исследователей и практиков — металлургов и металловедов. Может быть использовано преподавателями и студентами металлургических вузов.

Таблиц 20, иллюстраций 128, библиогр. 546 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Основой прогресса современной металлургии является ее автоматизация, завершающим этапом которой, несомненно, будет создание непрерывного процесса получения стали. В этом отношении тенденции развития металлургии и химии идентичны, с той лишь разницей, что проблема автоматизации металлургических процессов много сложнее, главным образом вследствие трудностей контроля, а также в связи с отсутствием надежной информации о физико-химических свойствах реагентов.

Расплавы железа — основная среда, в которой протекают все процессы, связанные с выплавкой металла и получением отливок, однако представления о их строении и свойствах крайне ограничены. Действительно, если, исходя из достижений квантовой механики, электронной теории металлов, теории дислокаций, большинство свойств твердых веществ можно описать по крайней мере качественно, то применительно к жидким металлам известны лишь общие феноменологические модели.

В связи с этим в настоящее время даже не ставится вопрос о таком потенциально важном источнике улучшения качества металла, как управление свойствами отливок путем физических или иных воздействий на расплав.

Главной причиной отсутствия информации о строении и свойствах металлов в жидком состоянии являются трудности высокотемпературного эксперимента. Не случайно, анализируя основные проблемы современной металлургии, акад. А. А. Байков писал: «Причина отставания научной металлургии от других точных наук очень проста и понятна, она заключается в том, что благодаря особым условиям, главным образом высоким температурам, применение правильных и точных методов, имеющих широкое распространение в физике и химии при обычных умеренных температурах, становится чрезвычайно затруднительным и иногда в данный период даже неосуществимым». И далее: «... Первая проблема — это проблема жидкого металла, под которой следует

понимать определение различных физических свойств расплавленного металла, каковы, например, теплопроводность, электропроводность, поверхностное натяжение и др.».

Отсутствие надежной экспериментальной информации о свойствах расплавов железа привело к недооценке роли жидкого состояния в процессах формирования первичной структуры отливок и как следствие — к появлению большого количества малообоснованных и часто противоположных гипотез для объяснения таких важнейших технологических процессов, как модифицирование, графитообразование, вакуумирование, обезуглероживание и др.

Игнорирование роли жидкого состояния объясняется также и тем, что строение жидких металлов принималось, а в некоторых монографиях и учебниках принимается и поныне [1], таким же, как строение простых одноатомных жидкостей, т. е. считается, что жидкость представляет собой уплотненный газ. Подобные представления сложились исторически после выявления возможности непрерывного перехода из газообразного состояния в жидкое и вывода уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, применимого как к газам, так и к жидкостям, в связи с чем был сделан вывод об идентичности межмолекулярного взаимодействия в обоих случаях. Представления, рассматривающие жидкость как уплотненный газ, были перенесены и на строение жидких металлов. В частности, Ландау и Лифшиц [1] рассматривают жидкости, пренебрегая межчастичным взаимодействием. Однако такая модель реальна лишь в области температур, близких к критическим. Напротив, все металлургические процессы протекают при перегревах, не превышающих 10—20% от температуры плавления, поэтому большой интерес для металлургии имеют представления Я. И. Френкеля [2], развитые впоследствии Принсом, Цернике, Гингричем, Стюартом, Даниловым, Берналом, Фишером и др. [2—9]. Согласно работе [8], в одной и той же жидкости при температурах, достаточно удаленных от критических, можно различить следующие три типа структур.

1. Вполне упорядоченная мгновенная структура, существенная для быстрых процессов, собственное характерное время которых меньше среднего периода колебаний атомов в положении равновесия.

2. Недолго живущая «квазикристаллическая структура» в пределах нескольких атомных диаметров, существующая в течение времени, меньшего, чем среднее время между перескоками частиц.

3. Средняя структура ближнего окружения, существенная для длительных процессов.

С этой точки зрения недолго живущую «квазикристаллическую» структуру можно рассматривать как наследственную структуру твердой фазы, размытую тепловыми колебаниями. Этот вывод дает основание утверждать, что должна существовать связь между свойствами расплава и структурой металла в твердом состоянии,

хотя формы этой связи могут быть и весьма сложными. Отсюда можно прийти к выводу, что чувствительность физических свойств к изменению структуры ближнего порядка раствора должна быть различной, поэтому выбор метода исследования при изучении свойств расплавов железа имеет особо важное значение, тем более, что перечень свойств, которые могут быть измерены при высоких температурах, весьма ограничен.

До последнего времени основным методом получения информации о строении расплавов был метод, ставящий своей задачей описание реакций с помощью термодинамических функций, поэтому его условно можно назвать термодинамическим. С помощью упомянутого метода выполнены многочисленные исследования важнейших реакций сталеварения. Однако он не позволяет вскрыть причины отклонения системы от идеального состояния. Систематизируя факты, можно лишь вывести удобные для практических расчетов соотношения, а также установить направление и предельное состояние реакций.

При выборе метода исследования расплавов решающее значение имеет его чувствительность к изменению температуры. Зависимость активности от температуры определяется, как известно, выражением

$$\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{RT^2},$$

т. е. активность в такой же мере отражает изменения в структуре ближнего порядка, как и теплота смещения, однако, как будет показано ниже, теплота смещения сплавов на основе железа мало меняется при нагреве и плавлении (см. гл. 3) вследствие решающего значения электронного состояния системы и меньшей роли эффектов упорядочения, в то время как структурно-чувствительные свойства, определяющие состояние электронов, изменяются в этом диапазоне температур на порядок и более того [10]. Следует также отметить, что большинство современных методов определения активности уступает по точности методам измерения кинетических свойств.

Наконец, при использовании термодинамического метода, чтобы сохранить расчетный аппарат теории растворов, как правило, рассматриваются упрощенные, идеализированные системы, в частности, принимается, что реальные металлургические расплавы представляют собой гомогенные «прозрачные» жидкости, в то время как фактически в реальных расплавах всегда присутствует взвешенный туман различных неметаллических включений, карбидов, графита, газовых пузырьков. Жидкие металлы являются, по существу, как было отмечено в работе [11], «коллоидной, дисперсной, с огромными внутренними поверхностями раздела, микронеоднородной и термически неустойчивой системой». Перечисленные выше недостатки методов химической термодинамики

заставляют **признать** ее недостаточность для получения исчерпывающей информации о строении металлических расплавов. Влияние взвешенных частиц, или «планктона», по терминологии А. А. Байкова, на кинетику металлургических реакций почти не изучено, однако даже имеющиеся немногочисленные данные позволяют утверждать, что во многих случаях это влияние имеет решающее значение.

Методы, базирующиеся на исследовании структуры расплавов, имеют больше преимуществ и должны стать, по нашему мнению, основными в этой проблеме, однако применение прямых дифракционных методов сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Действительно, при электроннографических измерениях поверхностные эффекты могут сказаться на результатах; прецизионный рентгенографический анализ требует соблюдения многих предосторожностей, существенно усложняющих эксперимент [12]. Во всяком случае, прогресс в этой области за последние 25 лет невелик, и лишь в последние годы наметились определенные сдвиги [13—18]. Принципиально новыми возможностями обладает метод нейтронографического анализа [19—20], позволяющий проводить в жидкостях количественные исследования статистики ближнего порядка, характеризующей динамику изменения структуры, однако выполнение таких исследований в металлургических лабораториях затруднительно.

Много проще воспользоваться методами физико-химического анализа, один из основных приемов которого заключается в сопоставлении кривых «состав — структурно-чувствительное свойство» с диаграммой состояния. При этом в качестве структурно-чувствительных свойств можно выбрать любое примерно из 50 свойств, используемых ныне в физико-химическом анализе растворов [21], но предпочтение следует отдать методам, допускающим возможность достаточно точных бесконтактных измерений.

Несмотря на сравнительную простоту методов измерения физических свойств расплавов, надежная методика, пригодная для высокотемпературных исследований, долгое время отсутствовала, а имевшиеся единичные работы не обобщены. По этим причинам лишь в последнее десятилетие начали проводиться систематические исследования свойств расплавов железа.

Наиболее значительным результатом исследований явилось, по-видимому, установление микрогетерогенности железоуглеродистых расплавов, что позволило с новых позиций рассмотреть столь важный для технологии вопрос, как графитообразование.

Указанными соображениями и объясняется построение предлагаемой вниманию читателя книги. Следует также отметить, что изложение современных представлений о свойствах расплавов железа невозможно без привлечения сведений о свойствах аналогов железа — никеля и кобальта, поэтому мы были вынуждены уделить этим вопросам известное внимание.

Особое место в проблеме изучения свойств металлических расплавов занимают методические задачи, которые несомненно имеют и самостоятельное значение. Подробно вопросы методики измерения свойств металлических расплавов будут рассмотрены нами в монографии «Методы исследования свойств металлических расплавов», к которой и отсылаем читателя. Здесь же целесообразно кратко описать лишь те установки и методики, которые были непосредственно использованы для решения конкретных экспериментальных задач.

В создании ряда установок принимали участие Г. Бесфамильный, С. Воронков, Абу эль-Хасан, С. Макарова, Е. Филиппов и другие сотрудники лаборатории физической химии расплавов Института металлургии АН СССР, которым авторы пользуются случаем выразить свою признательность.

Книга рассчитана на читателя, знакомого с основами теории металлургических процессов, но она, по всей вероятности, также будет полезной студентам и аспирантам в качестве пособия.

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Использование рентгеновских лучей в металловедении позволило получить подробные и надежные сведения о структуре металлов в твердом состоянии. В настоящее время хорошо изучена связь между структурой и основными физико-химическими и механическими свойствами твердых металлов. Исходя из достижений квантовой механики, электронной теории и теории дислокаций, большинство свойств твердых металлов можно описать по крайней мере качественно. Относительно строения и физико-химических свойств жидких металлов известно значительно меньше. Это объясняется главным образом экспериментальными трудностями, возникающими при исследовании свойств жидких металлов, а также отсутствием теории жидкого состояния, что существенно усложняет интерпретацию результатов.

Длительное время существовало мнение, что строение жидких металлов идентично строению простых одноатомных жидкостей, т. е. считалось, что жидкость представляет собой уплотненный газ. Такие представления сложились исторически. Действительно, жидкости, так же как и газы, изотропны — свойства их одинаковы во всех направлениях, в то время как кристаллы анизотропны. Подобно газам, жидкости не имеют определенной формы и принимают форму сосуда. При повышении температуры и давления можно осуществить непрерывный переход от жидкости к газу, но до сих пор еще не удавалось перегреть твердое тело, так же как и добиться непрерывного перехода жидкой фазы в кристаллическую. Таким образом, в пределах допустимых ныне давлений кривая плавления не имеет критической точки, т. е. наблюдается неограниченный подъем кривой плавления.

Напомним, что Д. И. Менделеев еще в 1860 г. открыл возможность непрерывного перехода между газообразным и жидким состояниями. Этот экспериментальный факт вскоре, в 1873 г., был теоретически обобщен Ван-дер-Ваальсом, который предло-

жил следующее уравнение состояния, применимое как к газам, так и к жидкостям:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

a , b — константы, причем b равно учетверенному объему молекул и учитывает силы отталкивания, a выражает действие сил межмолекулярного притяжения.

Ван-дер-Ваальс не делал никаких предположений о природе сил межчастичного взаимодействия, но поскольку приведенное выше уравнение справедливо как для газов, так и для жидкостей, то можно утверждать, что межмолекулярные силы одинаковы как в газах, так и в жидкостях. Именно поэтому еще в двадцатых годах было широко распространено мнение, согласно которому жидкость рассматривалась как уплотненный газ. Эти представления были перенесены и на строение жидких металлов. Вообще из трех агрегатных состояний вещества структура жидкости изучена в наименьшей степени, тем более что для жидкости не существует простой модели, которую можно было бы принять в качестве самого грубого приближения при построении теории. Даже чисто формальное, математическое рассмотрение жидкого состояния сопряжено с большими трудностями. Действительно, поведение любой макроскопической системы, состоящей из молекул, представляет собой проблему N тел, причем N очень велико. Если рассматривать газообразное состояние, то взаимодействием между молекулами можно пренебречь, что значительно упрощает задачу, так как проблема распадается на N задач для одной частицы. При рассмотрении кристаллов взаимодействием частиц пренебрегать нельзя, однако можно учесть малые смещения атомов от состояния равновесия, изменяя систему координат и устраняя (формально) влияние межчастичного взаимодействия, что также позволяет свести проблему к вполне разрешимой задаче. Для жидкости не найдено еще достаточно обоснованного приема, с помощью которого можно было бы упростить задачу. Вместе с тем известно, что даже проблема трех тел, взаимодействие которых происходит с силой, пропорциональной квадрату расстояния, до сих пор не имеет удовлетворительного решения. Совершенно очевидно, что решение проблемы N тел крайне сложно. Однако, вводя ограничения и допущения, можно дать две принципиально отличные модели строения жидкости. Согласно одной из них движение атомов жидкости рассматривается без учета их взаимодействия, что возможно при достаточно высоких температурах, когда межчастичным взаимодействием можно пренебречь. Такого рода жидкости являются идеальными растворами, в связи с чем для них могут быть получены количественные зависимости, однако переход к реальным растворам требует введения коэффициентов активности, теоретическое определение

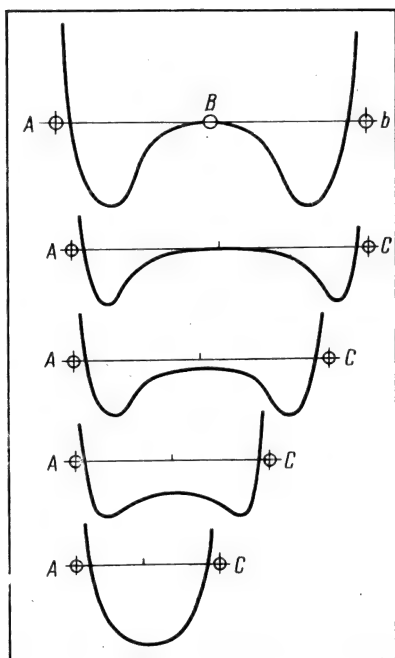
которых весьма сложно. Эти представления, изложенные во многих монографиях [1—2], не могут быть применены для описания процессов, протекающих вблизи температуры плавления и имеющих свою специфику. Бесструктурная модель жидкости не подтверждается экспериментом, во всяком случае для того диапазона температур, который представляет интерес для металлургии; по-видимому, идеи бесструктурной модели жидкости должны быть сохранены лишь для околотемпературных температур.

§ 1. Процесс плавления и особенности теплового движения в жидкостях

Как известно [3], в реальном кристалле всегда имеются нарушения правильности строения, выражающиеся наличием подвижных дырок. Количество дырок возрастает с температурой по экспоненциальному закону, но даже при температурах, близких к температуре плавления, концентрация дырок остается достаточно малой (примерно 1%). Увеличивать число дырок беспредельно нельзя, так как при некотором их количестве кристалл плавится. С этой точки зрения плавление можно рассматривать как возмущение, вызванное увеличением числа вакансий. При плавлении объем большинства твердых тел, в том числе и металлов, увеличивается примерно на 3%, а соответственно, расстояние между атомами увеличивается на 1%. Это не незначительная величина, так как термическое расширение кристалла от абсолютного нуля до точки плавления имеет тот же порядок. Расширение тела при плавлении можно представить себе либо как результат равномерного увеличения всех межатомных расстояний, либо можно полагать, что дополнительный объем складывается из объема вакансий при неизменных межатомных расстояниях. Если бы весь дополнительный (~3%) объем приходился бы на дырки, то число дырок должно было бы составлять также 3%. В этих условиях понятие дырки, или вакансии как пустоты, окруженной со всех сторон атомами, теряет смысл, как и представление о решетке, образованной правильным расположением атомов, т. е. плавление, сопровождающееся резким изменением объема, несовместимо с сохранением решетки и правильного расположения атомов в ее узлах. Внезапность в наступлении плавления связана с тем, что решетка теряет устойчивость при некотором увеличении межатомных расстояний. В подтверждение этих рассуждений рассмотрим простейшую модель твердого тела, состоящую из трех атомов (рис. 1). Пусть крайние атомы жестко закреплены, а средний имеет возможность перемещаться по прямой. В идеальном кристалле, где все расстояния между соседями одинаковы, $AB = BC$. Если атомы A и C раздвинуть достаточно далеко друг от друга, то атом B в центре не будет испытывать воздействия ни

Рис. 1. Изменение потенциальной энергии при перемещении атомов по Френкелю [3]

со стороны атома A , ни со стороны атома C . Лишь начиная с некоторого расстояния, появится сила притяжения, а вблизи атома A (или C) — сила отталкивания. Потенциальная энергия атома B может быть в связи с этим представлена кривой $I—I$. Отметим, что на середине расстояния AC атом B имеет не минимум, а максимум потенциальной энергии, т. е. устойчивое равновесие (минимум энергии) будет только вблизи A или C . Аналогичная картина будет в случае трехмерного тела, атомы которого постепенно отодвигаются друг от друга. Иными словами, правильное расположение атомов друг относительно друга сохраняется только



вследствие ограниченности размеров твердого тела. Обычно межатомные расстояния в кристаллах равны $2-4 \text{ \AA}$; только в этом случае и наблюдается правильное расположение атомов ($AB = BC$). Если же межатомные расстояния увеличить в $2-3$ раза, то атомы будут стремиться соединиться в конгломерат и сблизиться на расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Если расстояние AC уменьшать, то максимум потенциальной энергии постепенно вырождается и при достаточно малом расстоянии кривая потенциальной энергии будет иметь один минимум. При плавлении изменения происходят в обратном порядке, т. е. с увеличением межатомного расстояния правильное расположение атомов исчезает, и проявляется тенденция к неправильному расположению атомов, которое характерно для жидкости. Тепловое расширение создает условия, при которых правильное расположение атомов становится неустойчивым, и в теле возникают локальные разрывы, которые появляются в одних местах и затягиваются в других. Это связано с тем, что время пребывания атома в состоянии равновесия незначительно. Таким образом, жидкость можно трактовать как сильно растянутое твердое тело, при котором кристаллическая решетка рушится, т. е. плавление есть процесс аморфизации. Отметим, что аморфизация часто, но не всегда, сопровождается увеличением текучести. В принципе можно представить

себе аморфное тело и не сжижившееся в результате плавления. В жидкости все время возникают местные локальные разрывы; полного разрыва не происходит, так как атом, теряя свою связь с одним атомом, не порывает связи с другими.

Если сделать моментальный снимок структуры жидкости, то окажется, что расположение атомов будет неправильным: одни атомы будут находиться на тех же расстояниях, что и в твердых телах, другие будут располагаться так, что между ними образуются трещины или дырки. Экспериментальным подтверждением дырочной теории жидкости является характер зависимости изменения объема от давления. Оказалось, что при больших давлениях (более 3000—5000 атм) жидкости становятся как бы твердopodobными, утрачивая сжимаемость. Можно полагать, что этот эффект связан с уменьшением свободного объема.

Весьма важным является вопрос о характере теплового движения в жидкостях. В кристалле перемешивание обусловлено тем, что, помимо малых колебаний вокруг положений равновесия, часть атомов случайно приобретает достаточно большую энергию, срывается из одного положения равновесия и переходит в другое. Кроме этого, существует еще так называемая трансляционная компонента теплового движения, связанная с изменением положения равновесия, вокруг которого происходят колебания. Если бы изменение положения равновесия происходило очень часто, так что атом успевал бы сделать всего лишь несколько колебаний вокруг данного центра, то само понятие колебаний потеряло бы смысл. В этом случае тепловое движение в жидкости было бы полностью аналогично тепловому движению в газах. Фактически этого нет, ибо, как известно, теплоемкость жидкости близка к теплоемкости твердого тела, поэтому можно утверждать, что атомы жидкости, так же как и атомы твердого тела, колеблются большую часть времени около неизменных положений равновесия.

Итак, каждая частица в жидкости окружена другими и колеблется как бы в клетке из атомов, причем состав этой клетки все время меняется: одна частица вырывается из окружения, другая попадает в него. Частица может перескочить в новое положение, получив некоторое количество энергии (активное движение, связанное с затратой энергии активации), и без затраты дополнительной энергии, только за счет ее перераспределения. Таким образом, тепловое движение в жидкости складывается из редких активизированных скачков частиц из одних положений равновесия в другие и тепловых колебаний между скачками. В случае несферических молекул к этому должны быть добавлены вращения и вращательные качания частиц.

Модель жидкого состояния, предложенная Я. И. Френкелем [3], достаточно близко отвечает действительности, ибо с ее помощью можно аналитически найти температурную зависимость

вязкости, коэффициента диффузии и других свойств, связанных со структурой жидкости.

Если к жидкости приложить постоянную внешнюю силу, то скачки приобретут преимущественную направленность вдоль направления приложения силы и возникнет поток частиц, пропорциональный приложенной силе. Так проявляется вязкость жидкости.

Если кратковременно приложить к жидкости переменную силу, то механизм текучести не успеет проявиться, поэтому при достаточной величине силы происходит нарушение прочности жидкости и хрупкое разрушение, как в случае кристалла. Это показано Корнфельдом [4], который изучил хрупкое разрушение вязкой жидкости при скорости удара более 23 м/сек^1 . При меньших скоростях имеет место пластическая деформация струи.

Тот факт, что хрупкость жидкости проявляется лишь при быстрых воздействиях, меньших, чем время оседлой жизни частиц, подтверждает тезис Я. И. Френкеля, что «тепловое движение в жидкости является чередованием малых колебаний частиц около положения равновесия, а не беспорядочным движением их» и может считаться веским доказательством близости строения жидких и твердых тел. Таким образом, атомы жидкости в течение некоторого, очень непродолжительного времени занимают среднее положение среди одних и тех же атомов, тем самым реализуется характерная для жидкости структура ближнего порядка. При этом атомы, как уже упоминалось выше, удерживаются в положении равновесия силами, подобными тем, которые связывают частицы в кристалле, с той лишь разницей, что силы эти слабее. В зависимости от величины этих сил, электронного строения атомов, их размеров и расстояния между ними возможно различное расположение частиц в пространстве, т. е. появление структур ближнего порядка различных типов. Теория Френкеля дает скорее качественную, чем количественную картину жидкого состояния, тем не менее ее основные положения ныне общеприняты, хотя и подвергаются в последнее время критике [5]. Предпринятые в последние годы попытки создания количественной теории жидкого состояния, основываясь на модели Френкеля, уточняют лишь отдельные ее положения. Так Леннард-Джонс и Девоншайр [6] полагают, что беспорядок в решетке является следствием миграции атомов из узлов в междоузлия. Отсюда степень порядка (K) определяется как отношение $K = N_a/N$, где N_a — число атомов в узлах, а N — общее число атомов. С повышением температуры, вследствие увеличения межатомных расстояний, силы отталкивания ослабевают, а величина K стремится к 0,5. В этом случае одинаковое число атомов находится в узлах и междоузлиях. По мере развития процесса миграции переход атома в междо-

¹ Вязкость исследованной жидкости достигла 5000 па (вязкость патоки).

узлиня происходит все с меньшей затратой энергии; возникает как бы «лавиная», или так называемое кооперативное явление, характерное тем, что на поведение перемещающегося атома оказывают влияние не только ближайшие, но и более удаленные частицы.

Кирквуд [7] развил представление о свободном объеме, полагая, что свободный объем — это разность между фактическим объемом жидкости и объемом группировок, состоящих из плотноупакованных соприкасающихся шаров. С помощью представлений статистической механики Кирквуд получил функцию распределения среднего числа атомов в жидкости в зависимости от расстояния, принимая за начало отсчета любой произвольно выбранный

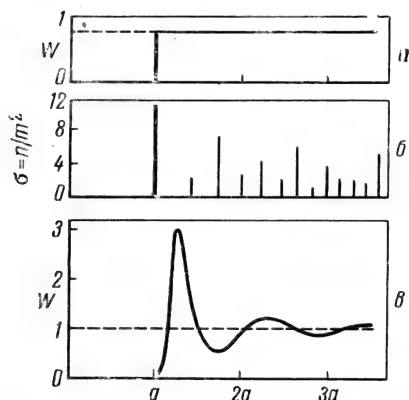


Рис. 2. Функции распределения по [7]

a — одноатомный газ при низких давлениях; *b* — плотноупакованные шары; *v* — неправильная плотная упаковка шаров

атом. Согласно этой теории в жидкости частицы не размещаются беспорядочно, а существует определенная область вокруг данной частицы, где плотность выше.

Выводы Кирквуда и его уравнение радиального распределения плотности можно легко проверить экспериментально, используя модель. Наиболее грубая модель жидкости может быть получена, если коробку наполнить твердыми шарами. При этом силы отталкивания имитируются жесткими недеформируемыми объемами шаров, а силы притяжения — стенками коробки, которые не дают шарам разлетаться. Встряхивая коробку в течение достаточно длительного времени и замеряя расстояние между двумя каким-то образом отмеченными шарами (r_x), а также количество шаров, находящихся в сфере радиуса r_x , можно получить радиальную функцию распределения. Классические опыты на моделях были выполнены Дебаем [8]. Оказалось, что полученная на модели кривая распределения близка к кривой Кирквуда (рис. 2).

Модельные опыты наглядно показали, что предпочтительные, наиболее вероятные расстояния в размещении частиц «неизбежно

возникают даже при отсутствии сил взаимодействия в результате неосуществимости сближений между молекулами на расстояния, меньшие, чем их диаметр» [7].

Конечно, межмолекулярное взаимодействие в реальной жидкости имеет сложный характер и вряд ли его возможно в полной мере осуществить на моделях, тем не менее опыты на моделях подтвердили правильность основных представлений о структуре простейших жидкостей.

§ 2. Представления о строении жидкостей

Физика жидкого состояния фактически начала развиваться лишь в двадцатых годах нашего века, когда Дебаем и Шерером были осуществлены первые удачные попытки применения рентгеновых лучей к исследованию строения бензола. Затем появились работы Цернике, Принса, Гингрича и др. [9—10]. Существенный вклад в развитие теории жидкого состояния внесли В. И. Данилов и его школа [11—13].

Методика получения дифракционной картины жидкости подробно описана в [11—12]. Здесь же отметим, что эта методика мало отличается от обычной методики, используемой для съемки кристаллических твердых тел, однако при этом необходимо соблюдение ряда предосторожностей, в частности, применение монохроматического пучка, строго определенное направление луча, внесение поправок на поглощение лучей и поляризацию, плоское зеркало металла значительной поверхности (например, для ртути не менее 15 см²). Кроме того, значительные трудности вызывает необходимость использования камер большого диаметра, так как интерференционные максимумы имеют значительную ширину и могут налагаться друг на друга. В свою очередь с увеличением диаметра камеры увеличивается экспозиция. Последнюю увеличивает также и применение фильтров для монохроматического излучения. В процессе съемки недопустимо газовыделение из металла, а также его испарение и окисление. Это приводит к необходимости работать в инертной или слабо восстановительной атмосфере, причем следует избегать атмосферы водорода вследствие реакции последнего с серой фотослоя пленки. Сюда следует добавить трудности тонкого регулирования температуры металла в малых объемах, а также трудности поддержания постоянного уровня металла. Для точного определения положения максимумов необходимо прибегать к калибровке системы по алюминию, поваренной соли или окислу исследуемого металла. При переходе от фотометрической кривой к кривой интенсивности нужно иметь шкалу почернения, составленную для данных условий при данном времени выдержки. Наконец, огромное значение имеет правильный выбор экспозиции, так как неверное соотношение максимумов

может быть результатом как передержки, так и недостаточной выдержки [12].

Существенные ошибки возможны и при обработке кривых интенсивности рассеяния рентгеновых лучей методами интегрального анализа, который получил сейчас наибольшее распространение. Оценка ошибок, связанных с экстраполяцией кривых интенсивности и методами уменьшения этих ошибок, рассмотрена в работах [12—13].

Результаты рентгенографических исследований жидких металлов изложены в обширных обзорах [10—12] и в монографии [11], поэтому здесь мы кратко изложим лишь основные выводы.

В отличие от твердых тел, как уже отмечалось выше, атомы жидкости не занимают определенных мест, а колеблются около положения равновесия, поэтому расстояния между атомами не остаются постоянными, и рентгеновы лучи, рассеянные одним атомом, интерферируют с лучами, рассеянными его ближайшими соседями. Поскольку число соседей не остается постоянным из-за подвижности атомов, то наблюдаемый эффект не является усредненным, в результате чего появляются максимумы и минимумы интенсивности рассеяния рентгеновых лучей вместо дискретных линий, характерных для твердых тел.

Типичная кривая интенсивности поглощения рентгеновых лучей жидкостью показана на рис. 3. Трактовать эту картину можно только при наличии подходящего математического аппарата.

В 1925 г. Дебай [8] ввел понятие о функции $W(r)$, выражающей вероятность получения любого заданного межатомного расстояния. Эту функцию можно легко связать с интенсивностью поглощения рентгеновых лучей, так как интенсивность поглощения рентгеновых лучей пропорциональна плотности вещества (ρ), или среднему числу атомов на единицу объема, ибо в данном случае плотность является функцией расстояния от произвольно выбранного атома. Функции $W(r)$ и $\rho(r)$ одинаково зависят от r и отличаются друг от друга постоянным множителем. Чаше, однако, кривую интенсивности рассеяния рентгеновых лучей представляют в координатах $4\pi r^2 \rho dr$, где выражение $4\pi r^2 \rho dr$ соответствует среднему числу атомов в сферическом объеме радиуса r .

Если представить себе твердое тело состоящим из плотноупакованных шаров радиуса r , то в данном случае будут встречаться только определенные дискретные межатомные расстояния a , $r\sqrt{2}$, ..., $r\sqrt{n}$. Для этих значений n (любое целое число от 1 до ∞) функции $W(r)$ или $\rho(r)$ имеют определенные положительные значения.

Графическая зависимость $W(r)$ или $\rho(r)$ от r будет иметь вид частотола, где значения ординат пропорциональны относительной плотности атомов на соответствующем расстоянии (см. рис. 2). При повышении температуры порядок в расположении атомов нарушается, поэтому функции $W(r)$ и $\rho(r)$ меняются с расстоянием

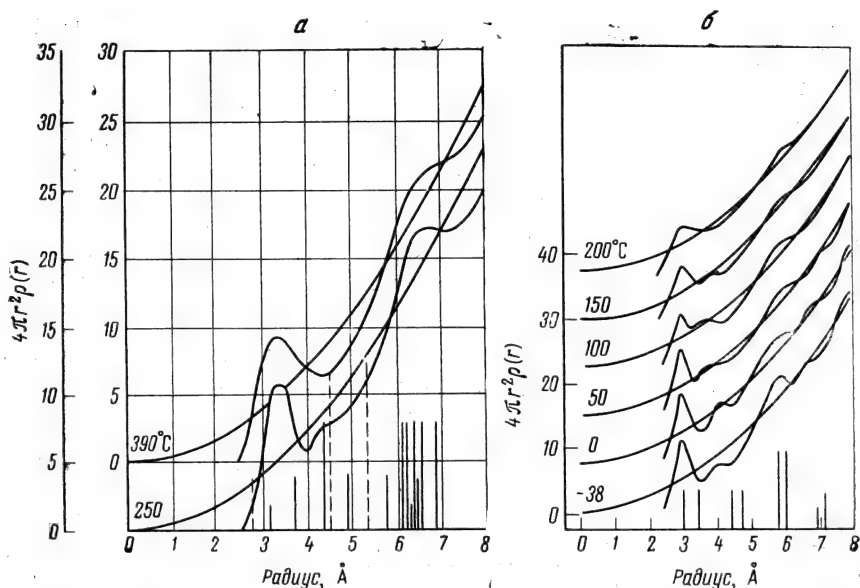


Рис. 3. Атомное распределение в жидком олове (а) и в жидкой ртути (б)
Распределение в твердом состоянии показано вертикальными линиями (сплошные линии — белое олово, пунктир — серое олово)

непрерывно, а не дискретно, как в твердом теле. Это вызвано как нарушением порядка, так и изменением положения центров колебаний. При расширении решетки атомы раздвигаются, в связи с чем наиболее вероятное межатомное расстояние будет несколько больше (см. рис. 2). По мере удаления от начала координат вероятность правильного размещения снижается и обнаруживается тенденция к однородной средней плотности распределения. Известная степень порядка сохраняется лишь в локальной области, ограниченной 1—2 межатомными расстояниями. В большом масштабе все размещение в целом является беспорядочным. Этот вывод получен в результате чисто теоретического рассмотрения проблемы Цернике и Принсом [9], которые первые указали на тождественность этой картины с картиной дифракции рентгеновых лучей. Этот метод позволяет определить среднее число атомов в сферическом объеме данного радиуса как площадь, ограниченную кривой $W(r)$ или $\rho(r)$, или $4\pi r^2 \rho dr$ и радиусом. Рассмотрим подробнее кривую атомного распределения. Для малых расстояний, как видно из рис. 2, вероятность равна нулю, так как атомы не могут сблизиться на расстояние, меньшее атомного диаметра. На расстояниях, превышающих несколько атомных диаметров, характер кривых интенсивности указывает на полную равновероятность всех положений атомов. Следовательно, определенная координация

атомов, известная как ближний порядок, имеет место в пределах по крайней мере первых координационных сфер.

Число веществ, структура которых изучена в жидком состоянии, невелико. Что касается жидких металлов, то ныне известны данные для ряда элементов, представленные в табл. 1.1. Они подтверждают наличие определенной координации атомов в жидком состоянии, однако при этом возникает вопрос, является ли эта координация результатом «размытия» исходной решетки твердого тела под действием тепловых колебаний или при плавлении происходит образование особой структуры, свойственной только

Таблица 1.1

Рентгеновские данные для жидких металлов

Металл	Твердое состояние		Жидкое состояние		
	координа- ционное число	расстояние, А	координа- ционное число	расстояние, А	температура, °С
Hg	6+6	3,0+3,47	12	3,30	20
Cd	6+6	2,97+3,29	8+4	3,06+4,0	350
Zn	6+6	2,66+2,90	11	2,94	460
Au	12	2,88	11	2,86	1100
Pb	12	3,49	8+4	3,40+4,37	375
Al	12	2,86	10,6	2,96	700
Tl	6+6	3,40+3,45	8+4	3,30+4,22	375
In	4+8	3,24+3,37	8+4	3,17+3,88	165
				3,30+4,0	160
			8	3,36	390
Na	8	3,72	8	4,385	100
			8	3,90	400
			9,28	3,79	100
K	8	4,62	8,95	3,79	400
			8	4,5; 9,0	70
Pb	8	4,87		4,85; 9,2	395
			Аналогично ГЦК		
			Аналогично ГЦК		
Li	8	3,31	Аналогично ГЦК		
		3,02	9,8	3,24	
Sn	4+2+4	3,15+3,76	10	3,20	280
			10	3,38	480
Ga	1+6	2,71+2,79	11	2,77	20
Bi	3+3	3,09+3,46	7—8	3,32	340
Ge	4	2,43	8	2,70	1000

жидкости. Первая точка зрения нашла свое отражение в работах В. И. Данилова [11]. По мнению В. И. Данилова, представление о ближнем порядке тесно связано с проблемой исходной решетки, т. е. «рентгенограмма жидкости может быть рассматриваема как результат накладывающихся друг на друга моментальных снимков с ряда моментальных упорядоченных расположений атомов, возможных с точки зрения той или иной исходной пространственной решетки».

Метод расчета кривых вероятности атомного распределения был предложен Кратки и развит в работах Данилова [11].

Во многих случаях, как оказалось, сохраняется «наследственная» структура, характерная для взаимного расположения атомов в кристаллах; недолго живущую «квазикристаллическую структуру» [14] можно рассматривать как исходную структуру, размытую тепловым движением атомов; поэтому неоднократно предпринимались попытки установить общую закономерность изменения координационного числа при плавлении, полагая, что последнее должно уменьшаться вследствие разупорядочения. Однако, как показал О. Я. Самойлов [15], исходя из характера обмена ближайших частиц жидкости под воздействием тепловых колебаний (трансляционное движение), в соответствии с экспериментальными данными, существуют два класса веществ, характеризующихся различным поведением при плавлении. У веществ с плотной упаковкой среднее координационное число при плавлении падает и затем уменьшается с ростом температуры жидкости. Уменьшение координационного числа связано с трансляционным движением, т. е. является следствием теплового движения частиц, вызывающего появление значительного числа локальных разрежений. Металлы, принадлежащие к этому классу веществ, при плавлении либо сохраняют координационное число неизменным (K, Na, Pb и др.), либо несколько его уменьшают (Al) (см. табл. 1.1).

В веществах с «рыхлой» структурой трансляционное движение вызывает повышение координационного числа вследствие проникновения частиц в междоузлия. Здесь опять-таки возможны два случая. Первый относится к Bi, Si, Ge, воде и другим веществам, плавление которых сопровождается увеличением плотности. В твердом состоянии эти вещества обладают направленными связями, а объем пустот (междоузлий) в них соизмерим с размером частиц. При плавлении связи ослабляются, и атомы имеют возможность заполнить пустоты, в связи с чем плотность возрастает так же, как и координационное число.

Второй случай охватывает вещества со средним значением координационного числа, обладающие сложными решетками (Hg, Zn, Cd и др.). При плавлении их координационное число возрастает, а плотность уменьшается. Вскрытие этой закономерности показывает, что в жидкости «свободный» объем распределяется неравно-

мерно по всему объему и поэтому не все жидкости можно рассматривать как равномерно растянутое твердое тело. В жидкости имеются плотноупакованные сгустки частиц и пустоты, не заполненные веществом. Таким образом, экспериментальные данные, полученные в результате непосредственного исследования структуры жидкости, укладываются в представления дырочной теории жидкости. К дырочной теории весьма близка и развитая Г. Стюартом [16] теория роев, или сиботаксисов. Упорядоченное расположение атомов, согласно Стюарту, не ограничивается ближайшими соседями, а простирается дальше. Сиботаксисы, рой, или атомные комплексы, как их называют, так же как вакансии и дырки, непрерывно появляются и исчезают, причем атомы, принадлежащие периферии одного сиботаксиса, переходят к другому и т. д. Предполагается, что в центре сиботаксиса сохраняется расположение атомов, близкое к таковому в твердом веществе, а на периферии степень порядка убывает.

Теория сиботаксисов, по-видимому, ближе отражает действительность, чем другие аналогичные теории; во всяком случае многие известные ныне экспериментальные факты могут быть объяснены с ее помощью.

В последнее время как теория сиботаксисов [16], так и другие теории, допускающие наличие «кристаллов», в частности теория Эйринга [17], Фэртса [18, 19], подвергаются критике, так как, по мнению Дж. Бернала, они находятся в противоречии с «существенно негативным свойством жидкостей — отсутствием в них дальнего порядка».

Вернемся к вопросу о том, является ли структура жидкости наследственной структурой кристалла или в жидкости реализуется особая структура, свойственная только жидкому состоянию. Последнюю точку зрения поддерживает Франк [20], который показал, что 12 шаров могут соприкасаться с одним шаром в трех различных конфигурациях, переходящих друг в друга с обязательным нарушением контакта одного или нескольких шаров с центральным шаром. Две из этих конфигураций встречаются в кристаллах. Третью можно получить, поместив один шар в центре фигуры, а остальные в центре граней правильного додекаэдра. Переход к такой группировке предпочтителен (он сопровождается выигрышем энергии). Особенность этой группировки — наличие осей пятого порядка; такие группировки не могут полностью заполнить пространство. В жидком состоянии существуют додекаэдрические группировки, окружающие один атом, поэтому при кристаллизации важную роль играет перегруппировка атомов. Затруднениями в перестройке додекаэдрических группировок можно легко объяснить склонность металлических расплавов к переохлаждению. Дж. Бернал [22] высказал гипотезу, близкую к идеям Франка [20, 21]: жидкость рассматривается как однородное, связанное силами сцепления, существенно нерегулярно построенное

скопление молекул, без кристаллических участков или достаточно больших дырок.

Геометрические соседи произвольно выбранной точки в скоплении могут быть точно определены как грани мельчайшего выпуклого многоугольника. Удобнее, однако, пользоваться понятием физических соседей, т. е. лежащих не далее 1,25 расстояния наибольшего сближения. Число физических соседей можно определить модельными опытами (рис. 4). С этой целью Дж. Бернал изготовил

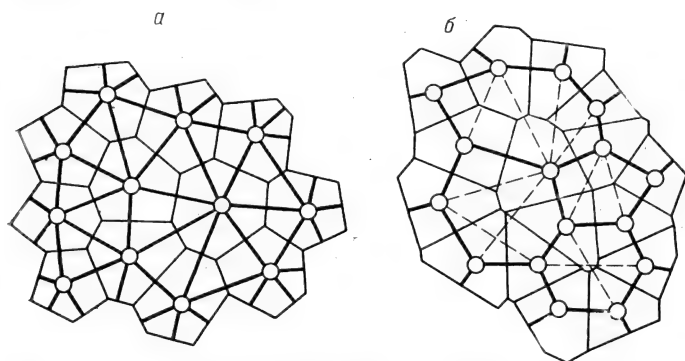


Рис. 4. Диаграмма геометрического (пунктир) и физического (жирная черта) соседства многогранников для двухмерного размещения точек

a — высококоординированное размещение;
б — низкокоординированное размещение

модель из шаров и стержней, причем длина последних произвольно колебалась в пределах, характерных для функции распределения жидкости.

Второй эксперимент ставил целью определение возможности образования в трехмерном пространстве нерегулярных плотноупакованных статистически устойчивых ассоциаций. Эксперимент был выполнен на двух- и трехмерной модели решетки. Предполагалось, что участвующие в опыте точки являются несжимаемым шаром с радиусом, равным единице, причем сжатие ячейки, образованной шарами, эквивалентно расширению сферы, окружающей каждую точку (новые точки не добавляются). Начиная с наиболее сближенной пары точки раздвигаются последовательно, в несколько приемов, таким образом, чтобы на каждом этапе не оказалось двух точек, расстояние между которыми было бы менее определенной величины. Оказалось, что такой процесс имеет предел. При длине, равной 0,9 и 0,95 единицам расстояния в двух- и трехмерной решетках, соответственно, движение становится невозможным без создания дальнего порядка. Следовательно,

при определенном значении плотности возможно только кристаллическое размещение частиц. Кроме того, эксперимент показал, что вероятность кристаллизации двумерных образований выше, чем трехмерных, т. е. можно построить неограниченные нерегулярные скопления, имеющие тот же объем, внутреннюю энергию и функцию распределения, что и простые жидкости. Возможность образования таких статистически устойчивых, плотных, нерегулярных агрегатов вытекает из большого многообразия фигур с 10—14 гранями, которые могут быть описаны вокруг одной и той же сферы. Например, известно не менее 46 различных многогранников с числом граней, достигающим до 12, причем грани представляют собой фигуры с 4, 5, 6 углами.

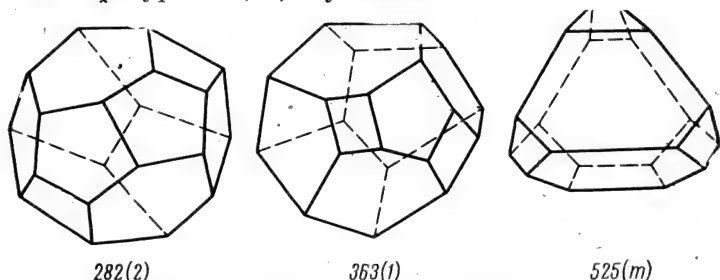


Рис. 5. Типичные многогранники [22]

Какие же многоугольники встречаются чаще? Для ответа на этот вопрос был поставлен третий эксперимент. Шары из пластилина были намазаны мелом, нерегулярно упакованы и спрессованы в один комок. На поверхности комка образовались многогранники, число граней которых было проанализировано. Оказалось, что в подавляющем большинстве случаев преобладали пятиугольники. Следует отметить, что нерегулярная плотная упаковка и пентагональное размещение, по-видимому, связаны между собой. Хотя строгое геометрическое доказательство этого положения отсутствует, имеется все же ряд его подтверждений. Например, Франк [21] показал, что 12 шаров, соприкасающихся с шаром равного размера, распределяются наиболее правильно по способу, при котором шар не может касаться пяти других. В результате образуется прямоугольный икосаэдр — форма, которая не может полностью заполнить пространство, как нельзя застелить пол пятиугольными плитками (рис. 5).

Из этой теории вытекает ряд следствий.

1. Существует абсолютная невозможность плавного перехода от регулярной к нерегулярной структуре, так как не может быть однородного скопления точек с промежуточным объемом, соответствующим дальнему порядку и беспорядку с плотнейшей упаковкой. Это приводит к выводу о неизбежности существования фазо-

вого перехода первого рода при плавлении. Можно также сказать, что жидкость вблизи температуры плавления — нерегулярный вариант структуры, абсолютно отличной от кристаллического варианта.

2. При температуре ниже точки плавления при переохлаждении сохраняется беспорядочное расположение, которое не может измениться без кристаллизации.

При температурах выше точки плавления состояние жидкости коренным образом отличается от состояния твердого тела, так как подъем температуры приводит к изменению равновесных конфигураций. «Жидкость в этом интервале температур соответствует скорее ряду полиморфных фаз с теплотой превращения между ними, нежели одной фазе». Процесс перехода от одной формы в другую размазывается, и вместо теплоты превращения фиксируется лишь повышение величины C_p . Это положение было высказано Берналом еще в 1937 г. [22] и ныне нашло новое подтверждение как в новой теории, так и в ряде экспериментальных данных, не упомянутых Берналом. Мы имеем в виду прежде всего работы С. С. Уразовского [23], которые показали, что «молекулярно-полиморфные превращения в жидкостях и растворах обязательно должны иметь место, как неизбежное следствие низкобарьерной природы изменений молекулярных форм».

Действительно, согласно [23], экспериментально установлены полиморфные превращения у жидкой серы, жидкого фосфорного ангидрида и жидкого галлия. Для полиморфных переходов характерна локализация в узком температурном интервале, кроме того, скорость их значительно больше, чем скорость химических реакций; особенно это относится к жидким металлам, находящимся при высоких температурах, поэтому уловить подобные переходы можно лишь при измерении тонких структурно-чувствительных свойств. Следует также упомянуть в этой связи об исследовании процесса плавления с помощью дифференциального термического анализа [24], которое показало, что процесс плавления протекает ступенчато. Все исследованные металлы — алюминий, свинец, олово и др. — в большей или меньшей степени характеризуются вторичным тепловым эффектом, в жидком состоянии достигающим 3—15% от общего теплового эффекта. Конечно, некоторые положения теории Дж. Бернала [5] требуют еще математического обоснования и экспериментальной проверки, однако уже сейчас с позиции этой теории можно объяснить разное изменение свойств некоторых металлических расплавов в определенном интервале температур, в частности изменение свойств расплавов железа при 1650—1700° [25—26], гистерезис свойств жидкостей, не содержащих нерастворимых включений [27], и другие явления. По этим причинам теория Бернала изложена здесь подробнее, чем другие.

§ 3. Связь структуры ближнего порядка расплава со структурой того же металла в твердом состоянии

Одним из основных вопросов, на которые должна ответить теория жидкого состояния, является следующий: как связана структура жидкости со структурой исходного кристалла и сохраняется ли она с повышением температуры.

Решение данной проблемы открывает возможность создания рациональной классификации расплавов, что особенно важно для жидких металлов и, кроме того, позволяет наметить пути воздействия на расплав с целью изменения свойств закристаллизовавшегося вещества в заданном направлении.

Теория жидкого состояния, а также имеющиеся ныне экспериментальные данные позволяют считать твердо установленным существование в жидкости ближнего порядка в расположении атомов, однако остается дискуссионным вопрос о путях его реализации, т. е. в какой мере связана координация атомов в жидкости со структурой в твердом состоянии.

Совершенно очевидна также определяющая роль теплового движения при создании ближнего порядка в жидкости. По-видимому, в этом процессе основное значение имеет трансляционное движение, с которым связан обмен ближайших частиц жидкости.

Эта точка зрения, развитая в работах О. Я. Самойлова [15], позволяет найти закономерность изменения координационных чисел при плавлении и нагреве, а также в зависимости от положения в периодической системе, однако установить непосредственную связь ближнего порядка в жидкости с определенной кристаллической структурой, основываясь на этой теории, все же затруднительно, поэтому большой интерес представляет попытка В. К. Григоровича связать координационное число жидкости и его изменение при нагреве с электронным строением атома [28].

По мнению В. К. Григоровича, плавление сопровождается разрушением дальнего порядка и уничтожением кристаллической решетки как жесткой системы центров колебаний атомов, однако тенденция к сохранению определенной закономерности расположения атомов ближайших координационных сфер, т. е. ближний порядок, сохраняется. При этом, если допустить, что ионы в жидких металлах обладают сферической симметрией, то под действием ненаправленных сил металлической связи все металлы должны были бы в жидком состоянии иметь вблизи температуры плавления координационное число, равное 12, которое отвечает идеальной плотнейшей кубической упаковке шаров.

Однако картина строения жидкости отличается значительно большей сложностью, что является результатом действия направленных межатомных связей, поэтому для построения общей теории целесообразно привлечение данных о строении внешних электрон-

ных оболочек и, в частности, использование ионизационных потенциалов. Например, алюминий в твердом состоянии при ионизации теряет внешний p -электрон, а его ионы упаковываются в плотнейшую кубическую решетку с координационным числом 12. При плавлении электронная структура ионов не изменяется, и плотнейшая упаковка сохраняется, а небольшое уменьшение координационного числа до 10,8 связано с увеличением разряжений. При плавлении галлия происходит отрыв внешних p -электронов и разрушение ковалентных связей, при этом ионы галлия сохраняют сферическую форму и упаковываются плотнейшим образом с координационным числом 12. Уплотнение упаковки в жидком галлии сопровождается резким изменением физических свойств. С этих же позиций можно рассмотреть строение и других металлов в жидком состоянии, причем наблюдается хорошее соответствие с опытными данными.

Вопрос об устойчивости ближнего порядка при нагреве является, как уже упоминалось, одним из кардинальных вопросов жидкого состояния. К сожалению, мы не располагаем данными об изменении структуры жидких металлов в широком диапазоне температур, за исключением галлия, исследованного до 395° , олова (до 390°) и ртути ($-39 - +200^\circ$). Несмотря на явно выраженную тенденцию к размытию структуры (см. рис. 3), атомарного строения жидких металлов, т. е. полного отсутствия порядка, не наблюдалось. Например, в ртути вблизи температуры плавления жидкости дифракционная картина жидкости очень близка к картине дифракции в решетке твердого тела. С увеличением температуры кривая атомного распределения становится более пологой, приближаясь в районе критической температуры к кривой, характеризующей интенсивность рассеяния рентгеновых лучей в газе, хотя и здесь максимумы на кривой явно выражены¹.

Вследствие отсутствия надежных данных, полученных при исследовании жидких металлов в широком диапазоне температур, вопрос об устойчивости структуры ближнего порядка при нагреве может быть рассмотрен на примере жидкой серы и жидкого фосфора. Конечно, различия сил межчастичного взаимодействия в жидких сере и фосфоре по сравнению с металлическими расплавами внесут коррективы в характер изменения ближнего порядка при нагреве, тем не менее можно полагать, что эти различия будут скорее количественными, чем качественными.

¹ В этой связи укажем на работы Г. М. Мартынкевича [29] по масс-спектрометрии металлических паров, которые подтвердили существование молекулярных образований в парах металлов, являющихся результатом испарения молекулярных комплексов из жидкости. Многоатомные образования в паре доказывают наличие прочных комплексов и в жидкости, причем температурная зависимость концентрации двухатомных комплексов в парах металлического висмута также свидетельствует о значительных силах связи в комплексах и их устойчивости под действием температур.

На рис. 6 представлена кривая интенсивности поглощения рентгеновых лучей в жидком фосфоре. Интересно отметить, что на расстоянии около 3 \AA кривая пересекает ось абсцисс. Если средняя плотность переходит через нулевое значение, то это значит, что атомы «закреплены» в пределах сферы радиуса 3 \AA , т. е. в данном случае каждый атом фосфора окружен тремя постоянными соседями, и этот комплекс можно рассматривать как молекулу жидкого фосфора.

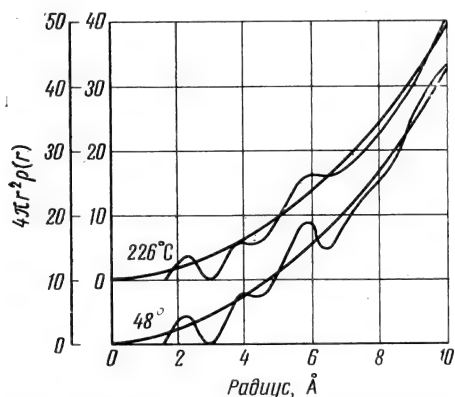


Рис. 6. Атомное распределение в жидком желтом фосфоре [10]

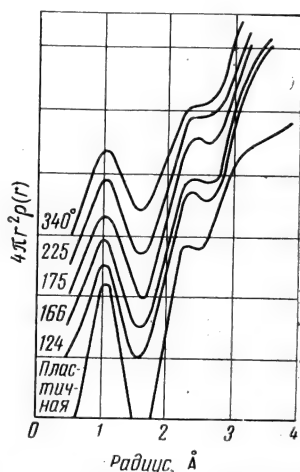


Рис. 7. Атомное распределение в жидкой и пластичной сере [10]

Интересные явления обнаружены при исследовании структуры жидкой серы (рис. 7). Переохлажденная, или так называемая пластичная, сера при комнатной температуре, так же как и жидкий желтый фосфор, имеет молекулярную (кольцеобразную) структуру с числом постоянных соседей у каждого атома, равным 2. Затем, по мере увеличения температуры, координационное число уменьшается. Это позволяет сделать вывод о том, что первоначальная структура серы нарушается (в интервале $124\text{--}175^\circ$), превращаясь в цепочкообразную, а при более высоких температурах молекулы диссоциируют на отдельные частицы. Эти изменения в структуре серы существенно отражаются на физических свойствах расплава. Например, разрушение кольцеобразной структуры при нагревании сопровождается изменением цвета расплава и его вязкости. Аналогичные явления в жидких металлах не обнаружены, но, как показывает опыт, строение жидких металлов в принципе сходно со строением жидких низкомолекулярных диэлектриков, поэтому последние можно рассматривать как модели металличе-

ких сплавов. Однако надежные сведения могут быть получены не только в результате структурных исследований, экспериментальное осуществление которых затруднительно, но также и другими методами. В частности, представляет интерес сопоставить характер температурного изменения ряда структурночувствительных свойств, основываясь, за отсутствием физически обоснованной теории, хотя бы на эмпирической формуле. Такой метод с использованием известной формулы Бачинского был предложен в 1950 г. Е. Г. Швидковским и в дальнейшем развит В. М. Глазовым применительно к полупроводникам [30]. В этой работе показано, что непосредственно в момент плавления структура расплава в определенной степени близка к структуре, свойственной данному веществу в твердом состоянии, и характеризуется низкими значениями координационного числа.

При этом возможно частичное сохранение гомеоплярных связей, т. е. имеет место эффект «ориентационного» плавления, вследствие которого гибридные связи утрачивают резкую пространственную направленность и приобретают способность поворачиваться.

Однако, кроме того, сохраняются также и ориентированные жесткие связи, которые собственно и должны обуславливать низкие значения координационного числа в жидком состоянии.

При повышении температуры происходит дальнейшее разрушение гомеоплярных связей с образованием новой конфигурации электронов, отвечающей более симметричному распределению электронной плотности в пространстве.

При этом координационное число должно расти до какого-то определенного значения, характерного для плотноупакованной структуры, и после достижения максимального значения оставаться неизменным или незначительно понижаться вследствие разрыхления под влиянием температурного фактора. При высоких температурах, по-видимому, проявляется чисто металлический характер связи.

В работе Т. А. Конторовой [31] высказана иная точка зрения на процессы, протекающие при плавлении полупроводников. Предполагается, что имеет место «ориентационное плавление», которое приводит к существованию энергетически устойчивой кубической объемноцентрированной структуры с координационным числом 8. «Ориентационное плавление» валентных связей в кристаллах и утрата этими связями их строгой пространственной направленности являются в ряде случаев первой стадией изменения ближнего порядка при плавлении.

Изменение координационного числа в жидких металлах можно рассматривать как полиморфное превращение, на реализацию которых в металлических жидкостях указывает Ю. А. Клячко [32], а также С. С. Уразовский [23] применительно к обычным полярным жидкостям. Согласно макромолекулярной гипотезе Ю. А. Клячко,

область ближнего порядка, определяемая средней длиной свободного пробега электрона в решетке, можно считать макромолекулой; в этом случае плавление сводится к ослаблению взаимодействия между макромолекулами и к потере взаимной ориентации. В зависимости от соотношения между внешними и внутренними связями при плавлении либо сохраняется основная «наследственная» структура твердого тела, либо образуются структуры более низкой симметрии. При дальнейшем нагреве, как уже указывалось выше, возможно образование полиморфных модификаций. Сходные взгляды развиты также С. Ф. Хохловым [33], согласно воззрениям которого процесс плавления можно представить как разделение единой молекулы, каковой является кристалл, на ряд связанных между собой комплексов и микрообластей. Размеры микрообластей определяются температурой, а строение их — симметрией силового поля и энергией междоузличного взаимодействия. При плавлении, естественно, происходит перераспределение электронной плотности за счет усиления одних и ослабления других связей. Поэтому в отдельных случаях возможно изменение характера связи, связанное с изменением электропроводности и других свойств.

Представляет большой интерес предложенный Хохловым «геометрический» подход к строению жидкости, в котором использованы положения структурной кристаллографии, которые весьма плодотворно использованы при изучении строения расплавов шлаков и стекол и могут быть перенесены на металлическое состояние, поскольку жидкие металлы отличаются от других расплавов лишь типом связи, причем это отличие само по себе не является принципиальным и сводится лишь к степени обобществления электронов. С этой точки зрения возможность образования того или иного типа раствора зависит от «формы» атомов и симметрии силового поля. В тех случаях, когда атомы близки по форме, образуется непрерывный ряд твердых растворов, в противоположном случае наблюдается тенденция к расслоению [33].

Наконец, при определенной ориентации атомов растворителя возможно образование микрообластей со структурой, отличной от структуры чистых компонентов, т. е. образование квазисоединений со структурой чистых компонентов, в общем случае не имеющей аналогов в твердом состоянии. Число возможных структур, каждая из которых соответствует либо химическому соединению определенного состава, либо полиморфному превращению, весьма значительно, даже если допустить, что симметрия силового поля, т. е. «форма» атомов, не меняется при взаимодействии. Это может быть оценено с помощью теории пространственных групп Е. С. Федорова. Перераспределение электронной плотности в результате плавления, разрыв связей между атомами и изменение взаимной ориентации частиц приводят к выводу, что по диаграмме состояния можно лишь качественно судить о строении расплава, и то вблизи

температуры плавления. Это положение, собственно, вытекает из условия термодинамического равновесия двух сосуществующих фаз, согласно которому должно иметь место лишь равенство химических потенциалов. Никакие структурные ограничения в это условие не входят, поэтому в общем случае структура ближнего порядка в жидкости не связана со структурой твердого тела [34].

Еще более определенно эту же мысль высказал О. Я. Самойлов [15], который утверждает, что поскольку «термодинамические свойства, связанные с равновесием жидкой и твердой фаз, в большей мере зависят от полных значений термодинамических функций, тогда как структурные особенности жидкости зависят в основном от изменений энергии взаимодействия на малых расстояниях вблизи частиц, связь структуры жидкости с равновесными свойствами и, в частности, с видом диаграммы состояния весьма сложна и не всегда однозначна».

Итак, можно считать установленным, что для многих металлических систем ближний порядок отражает следы кристаллической структуры, но структура жидкости не тождественна структуре кристалла, поэтому вопрос о связи свойств жидкости и твердого тела, хотя действительные связи между этими состояниями очень глубоки, нельзя сводить к тождественности свойств, а следует рассматривать в более широком плане.

Эти соображения следует иметь в виду при выборе рациональной классификации жидких сплавов, в которых при температурах, представляющих интерес для металлургии, т. е. не слишком удаленных от линии ликвидуса, несомненно, отсутствует хаотическое распределение частиц. Напротив, в этом случае реализуется определенная для данного типа раствора структура ближнего порядка, поэтому целесообразно выделить несколько типов структур ближнего порядка, отличающихся величиной межчастичного взаимодействия. Совершенно очевидно, что величина энергии межчастичного взаимодействия определяет макроскопические свойства раствора и может быть использована в качестве критерия для классификации жидких растворов. В частности, для оценки межчастичного взаимодействия можно пользоваться кривыми] состав — свойство, форма которых должна существенно отличаться для растворов различных типов.

Другим возможным путем оценки характера межчастичного взаимодействия является величина отклонения от законов идеальных растворов.

И. Т. Срывагин и О. А. Есин приводят в работе [35] большое количество примеров, иллюстрирующих связь между термодинамическими свойствами растворов и его строением. Существование подобной корреляции определяется энтропийным членом изобарного потенциала, который непосредственно связан со строением жидкости.

Классификация по типу кривых состав — свойств, которую предлагает Ф. Зауервальд [36], имеет больше преимуществ. По мнению Зауервальда, возможно разделение жидких сплавов на следующие группы:

1. *V*-системы, в которых существуют прочные химические связи, проявляющиеся уже в твердом состоянии. Концентрационная зависимость свойств в этих системах имеет экстремальный характер.

2. *L*-системы, в которых нет сильного сродства между компонентами, характеризующиеся монотонным изменением свойств.

3. *E*-системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, куда входят также и сплавы эвтектического типа (предельным случаем в этой группе являются сплавы с расслоением).

4. *Z*-системы промежуточного характера.

Эта классификация также не решает проблемы систематизации жидких сплавов, так как трудно уложить все многообразие известных экспериментальных факторов в названные выше четыре группы.

По-видимому, в настоящее время целесообразно все же пользоваться классификацией, предложенной еще Н. С. Курнаковым [37], положившим в основу связь с диаграммой состояния. Правда, эта классификация справедлива лишь в тех случаях, когда плавление компонентов не сопровождается радикальным изменением характера химической связи и структуры, и с этой точки зрения применима лишь для частных случаев, однако вся совокупность имеющихся ныне данных позволяет утверждать, что эти частные случаи отхватывают большинство реальных систем и в том числе сплавы на основе железа, никеля, кобальта, хрома и др.

В заключение следует отметить, что общая теория жидкого состояния, способная объяснить особенности строения и поведения жидких металлов, пока отсутствует. Мы располагаем лишь отдельными крайними точками зрения, основанными на грубых допущениях, которые, однако, вполне применимы к частным случаям.

Для создания общей теории жидкого состояния необходимо всестороннее изучение свойств расплавов, которое приблизит нас к пониманию происходящих в них процессов.

§ 4. Изучение структуры жидкости по изменению ее физических свойств

Отсутствие обобщенной теории жидкого состояния в значительной мере связано как со сложностью рентгеновского анализа жидких металлов, так и с неоднозначностью интерпретации результатов вследствие перечисленных выше трудноустраняемых ошибок.

Основные работы по исследованию жидкости с помощью рентгеновых лучей выполнены в тридцатых годах. В последнее время, несмотря на появление новой методики, использующей ионизационные счетчики вместо пленки, число работ сократилось. Это объясняется тем, что возможности рентгеновской методики, по-видимому, исчерпаны. Поэтому представляет интерес применение электронографии и особенно нейтронографии для исследования жидких металлов [38—43].

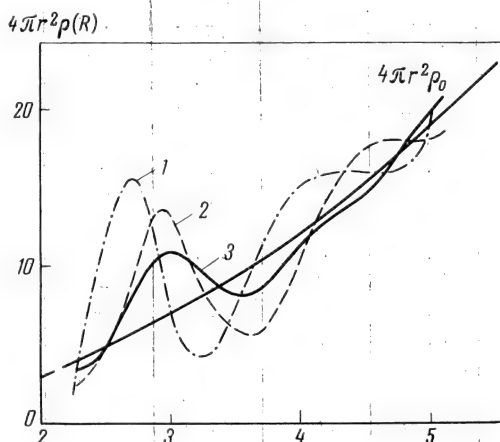


Рис. 8. Кривые радиального распределения атомов в жидком алюминии

1 — $T = 670^\circ \text{C}$; 2 — 720°C ; 3 — 850°C

Методика электронографического исследования жидких сплавов проще, чем рентгенографического. В данном случае легче обеспечить нагрев образца до высоких температур, однако появление на пленке даже следов окислов может исказить всю картину. Расчет функции радиального распределения производится с помощью интегрального анализа кривых интенсивности по тем же формулам, что и при рентгенографическом исследовании жидкости.

Электронографическое исследование строения жидких металлов выполнено для олова, висмута, алюминия, индия, а также кадмия [38—40]. Интересно сравнить эти данные с результатами рентгенографических исследований. Из табл. 1.2 следует, что алюминий, висмут, олово и индий имеют в жидком состоянии вблизи температуры плавления ближний порядок, подобный тому, какой реализуется в твердой фазе независимо от типа кристаллической решетки; затем по мере подъема температуры координационное число при плотноупакованных структурах уменьшается, при «рыхлой» упаковке (висмут и олово) увеличивается, приближаясь при некоторой температуре к плотной упаковке (рис. 8). При значительных

Таблица 1.2

Сравнение результатов электронографических и рентгенографических исследований
(отмечены звездочкой)

Металл	T, °C	Положение максимумов на кривых $4\pi r^2\rho(r)$ и координационное число					
		R, Å	Z	R, Å	Z	R, Å	Z
Al	20	—	—	—	—	—	—
	670	2,7	11,4	4,2	—	—	—
	720	2,94	10	—	—	—	—
	850	2,98	9	—	—	—	—
	700	2,96	10,6	—	—	—	—
*	20	3,09	3	4,53	6	5,6	6
		3,46	3	4,74	6	5,93	2
		—	—	—	—	—	—
Bi	280	3,55	8,6	4,8	7,2	5,9	10
	300	3,85	10,5	5,2	9	—	—
	400	4,1	—	5,2	—	—	—
*	темп.	3,25	7	4,9	—	—	—
	пл.		7,5				
*	340	3,32	7—8	—	—	—	—
		3,05	4	3,78	4	4,42	8
	20	3,17	2	—	—	4,91	4
Sn	235	3,4	7	3,95	6	4,75	8
	300	3,6	11,5	—	—	—	—
	(250)	3,38	10	—	—	—	—
*	390	3,36	8,9	—	—	—	—
	темп.	—	—	—	—	—	—
	пл.						
	20	3,24	4	4,58	4	—	—
		3,37	8	4,94	2	—	—
		—	—	—	—	—	—
In	170	3,40	11,0	4,70	6,6	—	—
	260	3,45	11,0	4,70	6,6	—	—
	(160)	3,30	8,5	—	—	—	—
*	390	3,36	8,4	—	—	—	—

перегревах, что весьма важно, плотность распределения у всех жидких металлов стремится к среднему значению.

Таким образом, результаты электронографических исследований в основном не расходятся с данными рентгенографии, однако, поскольку объект представляет собой пленку толщиной 10^{-7} —

10^{-6} см, нет уверенности, что структура пленки соответствует структуре металла в объеме. В последнее время методами электронографии Рихтером с сотрудниками [41] выполнена серия важных исследований на тонких пленках германия, индия, олова, золота, серебра и других металлов в жидком состоянии. Авторы работ [41] пришли к выводу о существовании в жидких металлах областей с несколько разрыхленной плотной упаковкой и областей, состоящих из плоских пакетов (слоев). Доказательством существования плоских слоев (кластеров) служат следующие факты:

1. Асимметричная форма первого максимума (резкий подъем со стороны малых углов и плавный спуск со стороны больших углов), идентичная максимумам 110 на рентгенограммах углей, состоящих из плоских сеток.

2. Уменьшение координационного числа при плавлении.

3. Доминирующая высота и острота первого максимума на кривой интенсивности.

В упомянутых работах определены кратчайшие расстояния (r) в областях с плотной упаковкой (r_1) и в плоских слоях (r'_1). Для золота и серебра $r_1 = 2,88 \text{ \AA}$, что близко к расстоянию между атомами в кристалле, и $r'_1 = 2,71^\circ \text{ \AA}$, что значительно меньше расстояния в кристалле. Кроме плоских слоев предполагаются также перманентно существующие атомные цепочки, которые непрерывно возникают и разрушаются. Основанием для такого заключения послужило наличие на кривых интенсивности максимумов, соответствующих расстоянию $2r_1$, в то время как максимумы на расстоянии $r_1 \sqrt{3}$, которые должны были бы быть в предположении сохранения в расплаве размытой исходной структуры, отсутствуют.

Значительно большие возможности открывает применение нейтронной спектроскопии для исследования свойств жидких металлов. Как показывают расчеты, оптимальная длина волны излучения для анализа структуры вещества должна быть сопоставимой с межатомным расстоянием, т. е. составлять величину порядка нескольких ангстрем. При этом энергия частиц не может быть меньше энергии, приходящейся на одну степень свободы при тепловом движении. Пучок медленных нейтронов удовлетворяет этим условиям, тем более что глубина проникновения пучка нейтронов в вещество исчисляется десятками сантиметров. Уровень экспериментальной техники в области нейтронной спектроскопии позволяет произвести исследование динамики ближнего порядка в жидкостях, т. е. установить в системе взаимодействующих частиц взаимную корреляцию в пространстве и во времени. Весьма важной особенностью нейтронной спектроскопии является удобство и надежность регистрации процесса передачи энергии нейтрону, что позволяет в принципе осуществить прецизионные измерения вязкости и коэффициента диффузии.

Применение нейтронографии для анализа структуры ближнего порядка [42—43] и ее динамики является, по-видимому, единствен-

ным прямым методом, который позволит решить вопрос о том, какая из теорий жидкого состояния ближе к действительности.

Недостатком прямых дифракционных методов является их сложность, в связи с чем количество данных, полученных этими методами, крайне ограничено. Значительно более просто по сравнению с дифракционными методами может быть осуществлено изучение структуры расплавов путем измерения их физических свойств. Однако при этом возникает вопрос о связи структуры жидкости с ее физическими свойствами и о выборе наиболее чувствительных к изменению структуры свойств. Механизм вязкости, теплопроводности, диффузии связан с движениями, происходящими за время, сопоставимое со временем существования средней структуры жидкости. Так, например, А. З. Голик [44] экспериментально показал связь между структурой жидкости и ее вязкостью. Существование такой зависимости не является неожиданностью. Я. И. Френкель еще в 1925 г. [3] предположил, что текучесть пропорциональна подвижности частиц и, следовательно, зависит как от температуры, так и от их атомного распределения, а поскольку зависимость частиц от температуры выражается формулой вида $K = A \exp W/KT$, где W — энергия активации или разрыхления, то зависимость вязкости η от температуры должна быть

$$\eta = A \exp (-W/KT). \quad (1)$$

Даже феноменологическая теория вязкого течения свидетельствует о том, что вязкость должна быть структурно-чувствительным свойством. Под действием скалывающих сил происходит перемещение частиц жидкости из одного положения равновесия в другое, расположенное на расстоянии примерно около одного атомного диаметра. Время, в течение которого частица жидкости находится в положении равновесия при высоких температурах, составляет 10^{-6} сек. Если рассматривать жидкость в течение времени, меньшего, чем указанная величина, то ее строение и свойства не должны сильно отличаться от строения твердого тела.

Выше уже упоминались опыты Корнфельда [4], доказавшие хрупкость жидкости, проявляющуюся при нагрузках, время действия которых меньше времени пребывания частицы в положении равновесия. Очевидно, что вязость определяется величиной частиц или групп частиц, участвующих в переносе импульса движения. В 1913 г. А. М. Бачинский [45] экспериментально установил простую зависимость между вязкостью и удельным объемом, или плотностью

$$\eta = \frac{B}{V-b}, \quad (2)$$

где B, b — постоянные; V — удельный объем.

Из уравнения Бачинского следует, что вязкость обратно пропорциональна свободному объему; иными словами, текучесть определяется плотностью упаковки жидкости — чем больше дырок, тем больше свободный объем и тем меньше вязкость.

Н. С. Курнаков неоднократно подчеркивал, что измерение вязкости жидких систем представляет собой один из наиболее чувствительных методов нахождения химических соединений. Н. С. Курнаков с сотрудниками широко использовали измерения вязкости в физико-химическом анализе. Школой Курнакова была показана глубокая связь между вязкостью и другими структурно-чувствительными свойствами: плотностью, коэффициентом преломления, электропроводностью и др. [37].

Классические работы Н. С. Курнакова, выполненные на органических объектах, в дальнейшем, по мере накопления экспериментальных данных, получили подтверждение и при исследовании металлических расплавов.

Как отмечает И. З. Фишер [14], особый интерес в связи с вопросами структуры жидкостей имеет теория кинетических свойств электронов в жидкостях. Из-за большого различия в массах электронов и атомов, а также в средних скоростях движения можно считать атомы неподвижными, поэтому индивидуальные движения отдельных электронов определяются мгновенной структурой жидкости. Это дает основание утверждать, что изучение электрических свойств жидкости является важным источником сведений о их мгновенной структуре. Связь между структурой расплава и его электрическими свойствами была предсказана А. Ф. Иоффе [46] и экспериментально подтверждена А. Р. Регелем [47]. Основные экспериментальные работы, выполненные в прошлые годы, подробно проанализированы ранее [48]. Ныне можно считать установленным, что структура жидкости непосредственно отражается на электрических свойствах веществ и, наоборот, хотя характер изменения электропроводности при плавлении разных металлов отличается большим разнообразием. Различают три основных типа изменений электронной проводимости при переходе от твердого состояния к жидкому.

1. Вещество является полупроводником как в твердом, так и в жидком состояниях. Сюда относятся окислы, сульфиды и, по всей вероятности, металлургические шлаки.

2. Вещество является полупроводником в твердом состоянии и при плавлении становится металлом. В некоторых случаях металлизация происходит при перегреве над температурой плавления. Переход из полупроводника в металл сопровождается коренной перестройкой структуры ближнего порядка и характера связей. К этой группе веществ относятся германий, кремний, висмут и др.

3. Вещество сохраняет металлические свойства при плавлении. Это наиболее распространенный случай, причем для этой группы

веществ характерна высокая проводимость, которая меняется при плавлении не в десятки раз, как при переходе от полупроводника к металлу, а, как правило, примерно вдвое.

Наши сведения о температурной зависимости электропроводности крайне ограничены. В большинстве случаев исследованный интервал температур не превышает 200—300° С, особенно для тугоплавких металлов, между тем исследования в широком интервале температур позволяют обнаружить совершенно специфические особенности строения жидких металлов. На основании общих соображений А. Р. Регель высказал предположение, что при нагреве до достаточно высокой температуры кадмия, цинка и сурьмы должно иметь место изменение температурного коэффициента сопротивления как вследствие разрушения структуры ближнего порядка, так и вследствие увеличения рассеяния волны проводимости за счет тепловых колебаний. Это предположение в дальнейшем было подтверждено экспериментально. По-видимому, аналогичный характер политемпературного сопротивления должен быть во всех случаях, если рассматривать изменение электропроводности в достаточно широком температурном интервале. Связь электропроводности с изменением структуры ближнего порядка особенно ярко проявляется в расплавах металлов с полупроводниковыми свойствами.

Согласно исследованиям Г. И. Горяги [49], выполненным на галлии, олове и висмуте, кривые изменения вязкости и температурного коэффициента электросопротивления обнаруживают особые точки, связанные с изменением структуры ближнего порядка.

Измерение электропроводности является наиболее простым в экспериментальном отношении, но не единственным средством изучения электрических свойств жидких металлов. Важное значение имеют результаты измерения эффекта Холла. Как известно, постоянная Холла, определяемая из выражения

$$K = \frac{1}{ne}, \quad (3)$$

где n — число носителей тока, а e — их заряд. Константа K может совпадать по знаку и порядку величины в твердом и жидком состоянии в том случае, если число носителей тока и их свойства не сильно меняются при плавлении. Измерение падения напряжения в жидком образце, помещенном в магнитное поле, весьма сложная задача в экспериментальном отношении, особенно при высоких температурах. Однако решение этой задачи имеет принципиальное значение, так как существовало мнение, что измерение эффекта Холла в жидком состоянии находится за пределами возможности измерений, ибо при плавлении, с этой точки зрения, меняется характер движения электронов. Первые попытки измерить эффект Холла в жидком висмуте и в некоторых амальгамах оказались неудачными, и лишь Кикоину и Факидову [50] удалось

определить постоянную Холла в жидком рубидии при 35°C , которая оказалась равной $-4,2 \pm 0,5 \cdot 10^4 \text{ CGSM}$, а в твердом рубидии $-5,0 \cdot 10^4 \text{ CGSM}$.

В 1954 г. Буш и Форт [51] опубликовали результаты одновременных исследований электропроводности и постоянной Холла в широком диапазоне температур. Из этой работы видно, что плавление сурьмы сопровождается резким возрастанием числа носителей тока, что соответствует отмеченному А. Р. Регелем изменению характера связи и переходу последней от ковалентной к металлической, в результате чего освобождаются электроны проводимости.

В заключение следует упомянуть о попытках использовать для изучения свойств жидких металлов и их связи со структурой ближнего порядка метод термо-э.д.с. Этот метод широко применяется в физико-химическом анализе твердых сплавов, однако преодоление экспериментальных трудностей, встречающихся при осуществлении его на жидких металлических объектах, оказалось столь сложным, что работы, посвященные определению термо-э.д.с. в жидких металлах, насчитываются единицами [52].

По абсолютной величине термо-э.д.с. в жидких металлах близка к таковой в соответствующей паре твердых металлов, однако она сильно зависит от наличия примесей.

Основной вывод, который можно сделать на основании изучения электрических свойств жидких металлов, сформулирован А. Р. Регелем следующим образом: «... нарушение дальнего порядка для металлических свойств само по себе несущественно» [47].

Исключительный интерес с точки зрения теории жидкого состояния имеют измерения теплопроводности жидких металлов, так как передача тепла осуществляется свободными электронами (электронная часть) и упругими колебаниями кристаллической решетки. При плавлении, когда ослабляются связи в кристаллической решетке, следует ожидать резкого изменения теплопроводности. Немногочисленные экспериментальные данные показывают, что при плавлении теплопроводность уменьшается вдвое. Исключение составляют сурьма и висмут, которые обнаруживают увеличение теплопроводности, что связано, по-видимому, с изменением характера сил связи в процессе перехода в жидкое состояние.

Пользуясь электронными моделями твердого тела, развитыми в теориях Блоха, Зоммерфельда и др., можно установить соотношение между теплопроводностью и электропроводностью, которое соответствует эмпирическому закону Видемана — Франца — Лоренца

$$L = \frac{\lambda}{\sigma T}, \quad (4)$$

где λ — теплопроводность; L — постоянная Лоренца.

Для дальнейшего развития теории жидкого состояния представляет большой интерес установить справедливость закона Видемана — Франца и для жидких металлов¹.

Наиболее надежные данные по электро- и теплопроводности получены для жидкого рубидия, калия и натрия. Установлено, что при плавлении эти характеристики, как правило, уменьшаются, однако значение постоянной Лоренца изменяется при переходе в жидкое состояние и в дальнейшем с увеличением температуры медленно растет [53].

Интересно, что во всех исследованных случаях электропроводность изменяется при плавлении меньше, чем теплопроводность. Именно поэтому закон Видемана — Франца в точности не соблюдается для жидких металлов. Дать объяснение причинам нарушения постоянной Лоренца при переходе в жидкое состояние пока невозможно. Электронная модель металла, развитая в трудах Зоммерфельда, Друде — Лоренца и др., видимо, неприменима к жидким металлам, во всяком случае в полной мере. Однако для окончательного суждения данных явно недостаточно, особенно по теплопроводности.

Ценную информацию о строении жидкости может дать изучение и других свойств, в частности, плотности, коэффициента диффузии и особенно магнитной восприимчивости [25, 54], для которой характерны значительные изменения абсолютной величины в зависимости от структуры.

Как известно, магнитные свойства металлов обусловлены магнитным моментом движущегося электрона (магнитный момент ядра почти в 2000 раз меньше магнитного момента электрона и им можно пренебречь), в связи с чем изменение как числа электронов, так и их энергии должны резко отражаться на магнитных свойствах.

Изучая сплавы кремния с железом и марганцем, П. В. Гельд с сотрудниками [55] сопоставили теплоту плавления силицидов, определенную экспериментально в адиабатическом калориметре, с соответствующей величиной, вычисленной по приближенной формуле для интерметаллида типа $A_m B_n$

$$L_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} [n\Delta S_A + m\Delta S_B + a(m+n)(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)], \quad (5)$$

где a — коэффициент, характеризующий степень разупорядочения расплава ($0 < a < 1$), причем при полном разупорядочении $a = 1$. Этот же коэффициент можно определить и по энтропии плавления соединения (ΔS), полагая, что $\Delta S = \Sigma \Delta S_i + \Delta S_p$, где $\Sigma \Delta S_i$ — сумма энтропии плавления компонентов, а ΔS_p — слабое, учитывающее степень разупорядочения при плавлении,

$$\Delta S_p = -aR(m+n)(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B). \quad (6)$$

¹ Закон Видемана — Франца может быть выведен теоретически, основываясь как на теории электронного газа, так и на волномеханической теории металлов. Таким образом, справедливость этого закона является как бы критерием правильности теории.

Сопоставление рассчитанной энтропии плавления с экспериментально определенной позволяет получить полуколичественную характеристику структурного состояния расплава.

Из изложенного ясно, что между структурой и физическими свойствами жидкости существует глубокая связь, формы которой могут быть весьма сложными. Если, например, изменение плотности жидкости непосредственно связано со структурой, то величина магнитной восприимчивости определяется не только межатомным расстоянием, но и характером обменного взаимодействия. Можно утверждать, что хотя в области физики жидкого состояния и полезны всевозможные экспериментальные исследования как кинетических, так и равновесных свойств, чувствительность их к изменению структуры ближнего порядка должна быть различной. Поэтому выбор оптимальной методики имеет в данном случае важное значение, тем более что число свойств расплава, которое может быть измерено при современном уровне экспериментальной техники, ограничено.

СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА
В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ§ 1. Плотность железа, никеля и кобальта
в жидком состоянии

Точным измерениям плотности, по мнению Баррета [1], следует отдать предпочтение перед другими методами изучения структуры расплавов, в том числе и перед дифракционными, особенно, учитывая сложность осуществления последних при высоких температурах. Однако немногочисленные измерения плотности, где в качестве объектов использовались металлы триады, выполнены с ошибкой не менее $\pm 1-5\%$ [2—5], т. е. слишком грубо. Измерения по описанной ниже методике позволяют уменьшить ошибку до $\pm 0,2\%$.

Использованная для измерений установка¹ (рис. 9) состоит из печи сопротивления 5, фотокамеры 2, оптической скамьи, приспособления для крепления и юстировки подложки 4 и системы очистки гелия.

Нагреватель 5 выполнен из графита. Токоподводами служат два медных водоохлаждаемых фланца, изолированных друг от друга тефлоновой прокладкой. На внешнем фланце смонтирована задвижка, предохраняющая молибденовое плоскопараллельное стекло. Водоохлаждаемый кожух с нагревателем и фланцами перемещается по рельсам, поэтому печь легко отодвигается в сторону, открывая доступ к подложке и приспособлению для крепления подложки. Отличительной особенностью описываемой установки является непосредственный контроль за положением чашки при помощи уровня, устанавливаемого на верхнюю кромку керамической чашки. Подложка сделана из молибдена или ниобия и плотно закреплена в толстостенной корундовой трубке, которая в свою очередь фиксируется винтами 4 в стальной трубе. Через сильфон и сальниковое уплотнение выводится другой конец стальной трубы из печного пространства и закрепляется на массивной металлической тумбе нажимными болтами, которыми производится

¹ Совместно с Е. С. Филипповым. Заводск. лаб., 1964, № 5, 620.

окончательная выверка подложки. Здесь же через вакуумное уплотнение выводятся концы вольфрам-вольфрамовой термопары. Горячий спай термопары находится в непосредственной близости от капли, что дает возможность точно определять температуру измерений. Контрольными точками служили температуры плавления чистых металлов. Поскольку подложка независимо закреплена на массивном суппорте, на нее не оказывают влияния толчки и перекосы фланца при сборке печи. Кроме того, такая конструкция крепления подложки позволяет фотографировать каплю при комнатной температуре, не смещая ее, что необходимо для

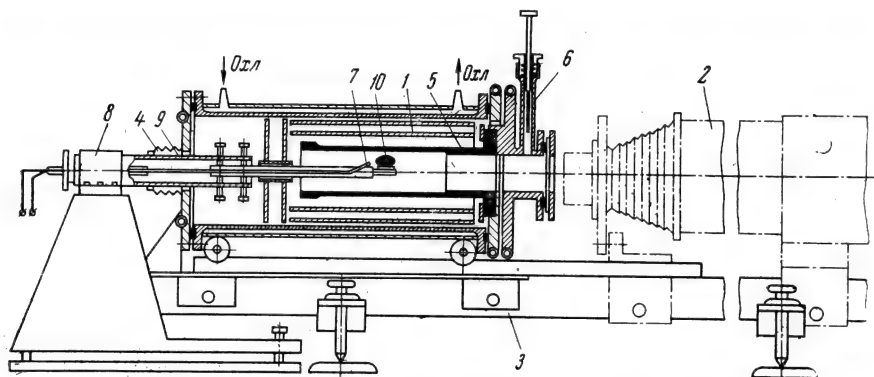


Рис. 9. Установка для измерения плотности расплавов

1 — экран; 2 — фотокамера; 3 — рельс; 4, 8, 9 — суппорты; 5 — нагреватель; 6 — токоподводы; 7 — термопара; 10 — капля

точного определения коэффициента увеличения после каждого опыта. Печь и фотокамера смонтированы на оптической скамье. Съемка капли проводится на пластинке с пятикратным увеличением камерой с объективом «Индустар-210». Укрупнение изображения капли на пластинке достигается прямым увеличением расстояния от объектива до камеры. Измерения проводились в атмосфере очищенного обычными методами гелия, причем заполнение системы производилось после предварительной откачки до давления порядка 1 μ к рт. ст. Капля (рис. 10) формировалась в специальном тигле, дно и верхний внешний край которого шлифовали плоскими и сферическими оправками. Формирование точной округлости по краю тигля гарантирует принудительное образование тела вращения над тиглем. Материалом тигля (чашки) для высокотемпературных измерений служил корунд.

Основным источником ошибок в методе «лежащей капли» является неконтролируемое образование несимметричных капель. Однако принудительное образование капли на подложке практически исключает эту возможность.

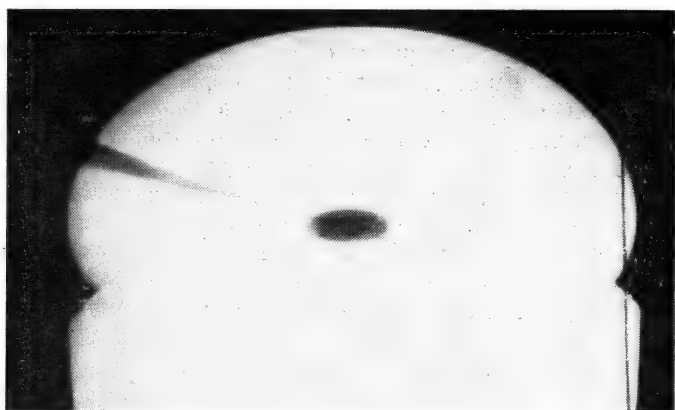


Рис. 10. Фотография капли жидкого никеля при 1800° С

Специальная серия экспериментов, проведенная с целью выяснения возможности возникновения нерегулярных ошибок, связанных с выверкой чашки к горизонту, показала, что максимальная ошибка составляет в этом случае ($\pm 15'$). Подобного рода контроль можно было осуществить благодаря применению отвеса, помещенного в фотокамере перед фотопластинкой, нить которого проектируется на негатив вместе с изображением контура капли.

Другие источники ошибок связаны с определением температурного расширения чашки (порядка сотых долей процента от плотности), с калибровкой тигля (порядка 0,08—0,05%), методом съемки, методом промера снимков, методом расчета и т. д. Однако общая априорная ошибка опыта при изотермическом измерении плотности составляет $\pm 0,2\%$. Практически вследствие того, что фокусное расстояние от объектива до капли, от опыта к опыту не остается постоянным и вследствие испарения жидкого металла, ошибка может возрасти до $\pm 0,5\%$.

Объем капли рассчитывали делением профиля, полученного на снимке, на несколько сегментов и шаровых слоев. Объем каждого слоя находится по следующей формуле:

$$V_c = \frac{\pi}{6} h (3a^2 + 3b^2 + h^2), \quad (7)$$

где h — высота слоя; b , a — радиусы верхнего и нижнего оснований. Деление проекции капли на слои выполнялось на универсальном инструментальном микроскопе, который обеспечивает отсчеты с точностью $\pm 0,01$ мм. Общий действительный объем капли, очевидно, будет равен

$$V_{\text{общ}} = \sum_0^n V_{\text{ср}} K_y^{-3}, \quad (8)$$

где n — число слоев, а K_y — коэффициент увеличения.

Общая априорная ошибка измерений при использовании данного метода расчета не превышает $\pm 0,2\%$. Для исследования использовали образцы, дважды переплавленные в атмосфере водорода и в вакууме. Содержание примесей составляло: в железе — $0,001\% \text{ C}$, $0,0003\% \text{ Si}$, $0,002\% \text{ Al}$, следы Co , Cu , Gr , Ca , Zn , $0,0035\% \text{ O}$; в никеле — $0,09\% \text{ Fe}$, $< 0,09\% \text{ Mn}$, $< 0,09\% \text{ Co}$, $0,009\% \text{ Al}$, Cu , следы Mo , Sn , $0,001\% \text{ O}$; в кобальте — $0,09\% \text{ Fe}$, $< 0,09\% \text{ Ni}$, $0,01\% \text{ Al}$, следы Ti , Zn , $0,002\% \text{ O}$.

Всего методом «большой капли» выполнено 140 определений плотности при различных температурах как при нагреве, так и при охлаждении [6]. Вблизи температуры плавления плотность при нагреве характеризуется значительным разбросом (рис. 11), и лишь при перегреве выше точки плавления на 50° и более значения плотности сближаются (как при нагреве, так и при охлаждении).

Зависимость плотности металлов триады в жидком состоянии от температуры, согласно нашим определениям, оказалась непрямолинейной. По абсолютной величине найденные значения плотности близки к литературным [2—5], однако в последних утверждается прямолинейная зависимость плотности от температуры. Можно полагать, что изменение плотности при нагреве определяется увеличением числа «дырок» в жидкости, поэтому для описания температурной зависимости плотности должна быть справедлива формула Френкеля

$$\Delta V = A \exp(-B/RT), \quad (9)$$

где ΔV — изменение объема при нагреве; B — энергия активации.

Экспериментальные данные, обработанные в соответствии с этой формулой, представлены на рис. 12, из которого видно, что температурная зависимость плотности никеля и кобальта действительно подчиняется выражению, в то время как связь плотности железа с температурой более сложная, тем не менее и в этом случае можно аппроксимировать кривую двумя прямыми, пересекающимися примерно при 1700° .

Отметим также, что даже в лучших исследованиях политермы плотности построены по 5—10 точкам, в то время как число измерений в наших опытах много больше, что увеличивает их надежность.

По кривым рис. 12 оценена величина B , которую следует трактовать как энергию образования поры при нагреве. Оказалось, что соответствующие величины располагаются для железа, кобальта и никеля в ряд (согласно их положению в периодической системе) только в том случае, если сравнивать никель, кобальт и высокотемпературную часть политермы плотности железа после перегиба (табл. 2.1). Этот факт, по-видимому, может быть истолкован как одно из доказательств сходства структур ближнего порядка железа (выше $1650\text{—}1700^\circ$), кобальта и никеля. Структура

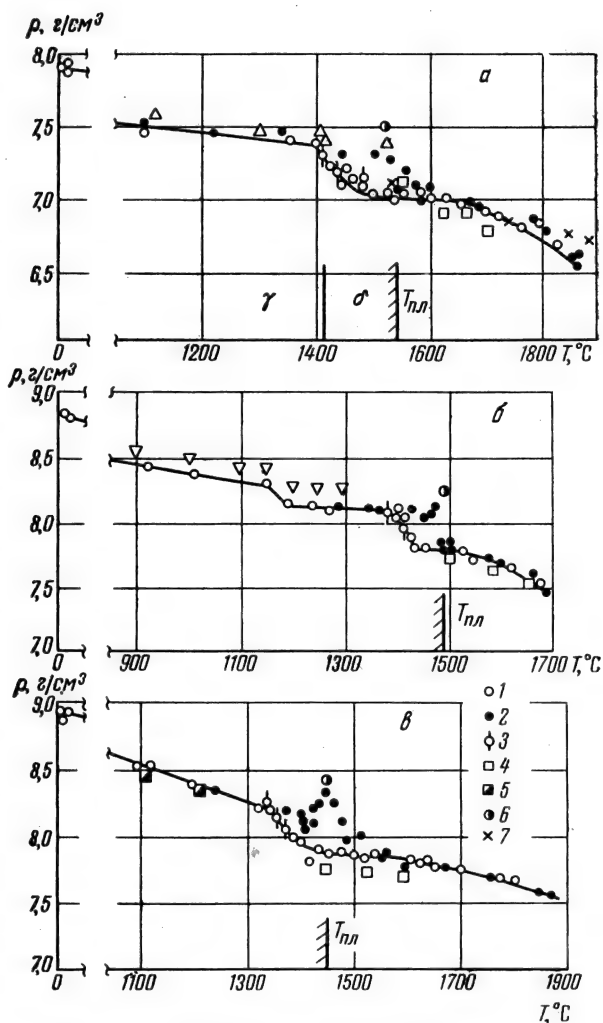
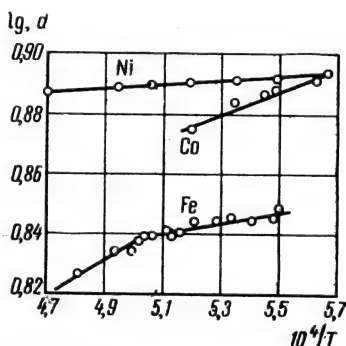


Рис. 11. Температурная зависимость плотности

а — железа; *б* — кобальта; *в* — никеля; 1 — охлаждение; 2 — нагрев; 3 — температуры кристаллизации расплавов; 4 — по данным [3]; 5 — рентгенографические данные [70—71]; 6 — плотность, рассчитанная по формуле Грюнайзена; 7 — по данным [5]

последних хорошо изучена вплоть до температур, приближающихся к точке плавления. Установлено, что никель и кобальт имеют плотноупакованную объемно центрированную решетку с координационным числом, равным 12, поэтому при плавлении должно происходить уменьшение координационного числа, в то время как для «ажурных» структур обычно наблюдается обратная картина

Рис. 12. Политермы плотности железа, кобальта и никеля



[7]. Судя по слабой температурной зависимости плотности, координационное число в жидком никеле и кобальте изменяется в исследованном диапазоне температур незначительно, поэтому есть основания полагать, что координационное число в жидких кобальте, никеле и железе при температуре выше 1650—1700° близко к 12. После плавления и вплоть до указанной температуры координационное число жидкого железа, вероятно, мало отличается от координационного числа δ -Fe, ибо изменения координационных чисел при плавлении обусловлены размытием некоторой «исходной решетки», которую в большинстве случаев определяют те же силы, что и структуру данного вещества в твердом состоянии [7].

Таблица 2.1

Энергия активации вязкого течения (E_v) и объемного расширения ($E_{ор}$) никеля, кобальта и железа

Наименование	Ni	Co	Fe
E_v , ккал/моль	7,90—7,40	9,0—8,4	10,0—10,6
$E_{ор}$, ккал/моль	0,660	1,785	2,700—[0,875] > 1700° C
ΔV , %	4,50	3,50	2,80 [$\delta \rightleftharpoons \text{Ж}$]
Q , ккал/моль	4,22	3,75	3,65

Эти соображения дают возможность оценить межатомные расстояния в жидких металлах триады. Действительно,

$$N = \frac{\rho}{1,65 \cdot 10^{-24} M} Z V_{\text{э.я}}^{-1}, \quad (10)$$

где N — число атомов в 1 см^3 ; ρ — плотность; M — атомный вес; $V_{\text{э.я}}$ — объем элементарной ячейки; Z — число атомов, приходящихся на ячейку. Для ГЦК решетки $Z = 4$, для ОЦК решетки $Z = 2$. Отсюда легко определить объем «элементарной ячейки», период ячейки (a_W) и кратчайшее межатомное расстояние. Для ОЦК решетки $d = 0,866 a_W$, а для ГЦК решетки $d = 0,707 a_W$. Результаты вычислений приведены в табл. 3.2.

Конечно, понятия «элементарная ячейка», «период ячейки» и др. для жидкого состояния не имеют смысла. Они могут применяться лишь условно для характеристики недолго живущей квазикристаллической структуры, на которую указал И. З. Фишер [8].

Для вычисления координационного числа Z по результатам измерения плотности ρ можно воспользоваться формулой, предложенной в [9]

$$Z = 6,2 R^3 \rho M^{-1} - 2,5, \quad (11)$$

где R — межатомное расстояние \AA .

Результаты соответствующих расчетов приведены в последней графе табл. 2.2.

Таблица 2.2

Плотность и межатомные расстояния Fe, Ni и Co в жидком состоянии

Элемент	$T, ^\circ \text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$R, \text{\AA}$	Координационное число
Ni	1450	7,83 *	2,598	12
	1550	7,80	2,600	
	1650	7,77	2,603	
	1750	7,70	2,608	
	1850	7,56	2,614	
Co	1500	7,76 *	2,609	12
	1550	7,73	2,612	
	1600	7,66	2,616	
	1650	7,58 *	2,625	
Fe ₁	1550	7,02	2,570	10
	1600	6,99	2,575	
	1650	6,96	2,580	
Fe ₂	1700	6,91	2,665	12
	1750	6,86	2,695	
	1850	6,65	2,730	

* Данные, полученные при охлаждении расплавов.

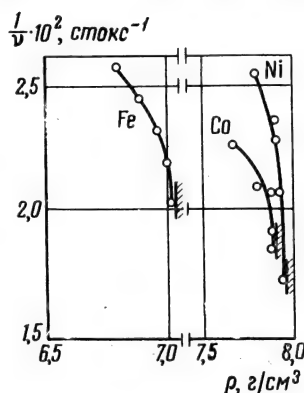
Интересные данные о строении металлов триады в жидком состоянии (рис. 13) могут быть получены с помощью формулы Бачинского

$$\nu^{-1} = a - b \rho, \quad (12)$$

где ρ — плотность; a и b — константы. Для построения рис. 13 использованы собственные данные авторов.

Согласно формуле Бачинского, текучесть связана с плотностью прямолинейной зависимостью, причем отклонения вязкости от формулы Бачинского меньше в том случае, если структура жидкости

Рис. 13. Связь между плотностью и вязкостью (формула Бачинского)



остается неизменной [10]. Все это служит основанием для утверждения, что структура ближнего порядка в исследованном диапазоне температур не остается неизменной. Отклонения по «типу воды», как в рассматриваемом случае, связаны с подстройкой размещения атомов в структуре твердой фазы.

§ 2. Магнитная восприимчивость железа, кобальта и никеля в жидком состоянии

Установление температурной зависимости магнитной восприимчивости металлов триады выше точки Кюри представляет большой интерес как для теории жидкого состояния, так и для характеристики особенностей обменного взаимодействия электронов незаполненной третьей оболочки. Как известно, для большинства парамагнетиков справедлив закон Кюри — Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad \text{или} \quad I = \frac{CH}{T - \theta_p}, \quad (13)$$

где I — намагниченность, H — напряженность поля, C , θ_p — константы.

Полагая, что $\theta_p = NC$, получаем

$$I = \frac{C(H + NI)}{T}, \quad (14)$$

т. е. кроме внешнего поля H на тело действует дополнительное «молекулярное» поле (NI), существование которого объясняется взаимодействием между элементарными магнитными областями. По наклону политерм магнитной восприимчивости в координатах $\chi^{-1} - T$ легко определить значения констант θ_p и C (последняя непосредственно связана с магнитным моментом μ)

$$\mu = 2,84 \sqrt{C}. \quad (15)$$

Ценность магнитных измерений для теории жидкого состояния заключается в том, что с их помощью можно проследить за изменением числа свободных электронов, ибо при высоких температурах магнитная восприимчивость определяется в основном числом свободных электронов. Изменение числа свободных электронов при сильном взаимодействии соседей влияет на магнитный момент и через него отражается на величине магнитной восприимчивости. Действительно, магнитный анализ нашел широкое применение при исследовании структурных превращений [11]. Однако магнитному анализу маталлических расплавов посвящены лишь единичные работы, что объясняется трудностями эксперимента и отсутствием теории магнитных свойств жидких металлов.

Магнитная восприимчивость железа в жидком состоянии впервые, по-видимому, была определена Накагавой [12]. Тогда же, но независимо мы изучили температурную зависимость магнитной восприимчивости железа, кобальта, никеля, их сплавов с кремнием и углеродом в широком интервале температур [до 1750°], а также некоторых антимонидов¹. Впоследствии Э. Л. Дубинин [13], пользуясь установкой, аналогичной описанной ниже, измерил температурную и концентрационную зависимость сплавов Fe—C, Fe—Si, Fe—P, Mn—S, Fe—S, Fe—S—C, Mn—S—C, Fe—Si—C в жидком состоянии.

Особый интерес имеют работы Г. А. Пшеничкина [14, 15], который, сопоставляя величины констант θ_p и C в твердом и жидком состояниях для сплавов марганца с медью, нашел, что в указанных расплавах сохраняется не только ближний порядок в расположении атомов, но и комплексы с различным характером обменного взаимодействия. Наконец, недавно Вахтель и Урбайн [16] повторили наши измерения магнитной восприимчивости железа, кобальта, никеля в твердом и жидком состояниях, но лишь при незначительном перегреве над температурой плавления.

Методика измерений кратко описана ниже. Используемая экспериментальная установка схематически представлена на рис. 14.

¹ См. Докл. АН СССР, 1958, 120, № 2, 309; 123, № 3, 432; 1960, 134, № 2, 326.

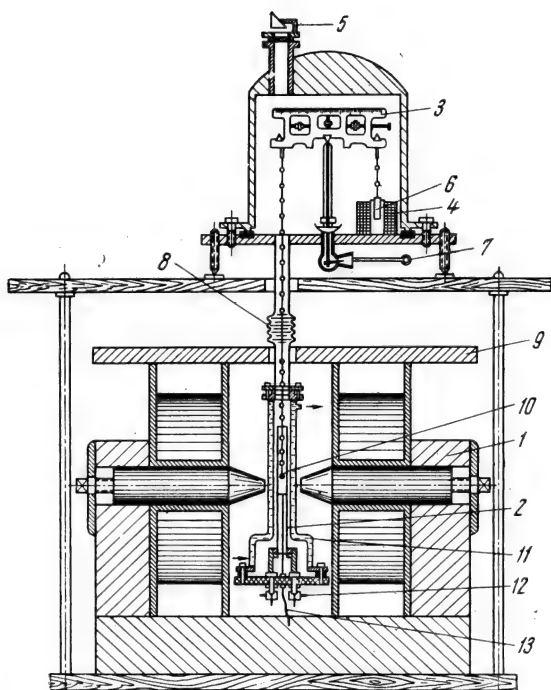


Рис. 14. Схема установки для измерения магнитной восприимчивости

1 — ярмо электромагнита; 2 — нагреватель; 3 — микроаналитические весы; 4 — соленоид; 5 — призма; 6 — сердечник; 7 — арретир; 8 — сильфон; 9 — магнитный экран; 10 — образец; 11 — кожух печи; 12 — термопара; 13 — подвес

Состоит она из печи сопротивления, электромагнита и микроаналитических электромагнитных весов. Нагревательным элементом печи служит графитовая трубка длиной 250 и диаметром 20 мм. Нагреватель сделан в виде бифиляра для того, чтобы уменьшить влияние собственного магнитного поля нагревателя на результаты измерений. Печь питается от сварочного трансформатора. Контакты и кожух печи охлаждаются водой. Температура металла измеряется платина-платинородиевой термопарой либо оптическим пирометром (в этом случае температура металла замеряется через призму).

Все измерения производились в атмосфере аргона. Давление аргона в системе несколько превышает атмосферное.

Электромагнит позволяет получать поле порядка 12 000 э при межполюсном расстоянии, равном 45 мм. Ярмо и полюсы магнита изготовлены из армко-железа толщиной 120 мм. Наконечники элек-

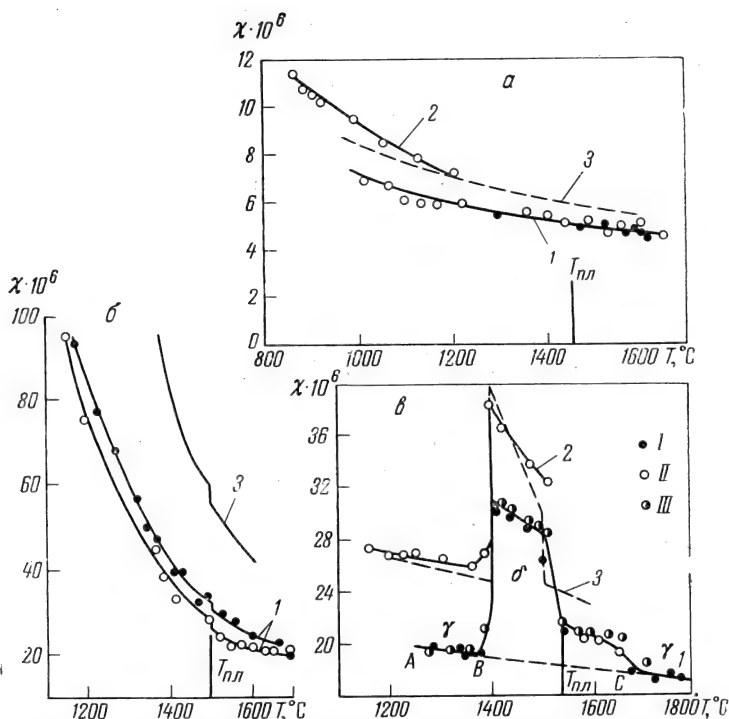


Рис. 15. Политермы магнитной восприимчивости никеля (а), кобальта (б) и железа (в)

1 — первый образец; 2 — второй; в — третий; I — измерения авторов; II — данные [17]; III — данные [12]

тромагнита, изготовленные из пермендюра, имеют коническую форму. Электромагнит питается либо от мотор-генератора, мощностью 16,5 кВт, либо от селенового выпрямителя.

Микроаналитические весы укреплены на латунной плите и заключены в металлический колпак. Все части весов и установки, за исключением электромагнита, сделаны из неферромагнитных материалов.

Взвешивание на электромагнитных весах сводится к измерению силы тока, протекающего через селеноид, который необходим для компенсации изменения веса образца в магнитном поле. Сила тока в соленоиде измеряется по падению напряжения на стандартном сопротивлении с помощью потенциометра ППТВ. Точность взвешивания составляет $\pm 0,001$ г. Отсчет отклонения весов от равновесия производится с помощью микроскопа.

Образец исследуемого сплава весом 2,0 г помещают в корундовый тигель, который подвешивается на вольфрамовой нити к

Таблица 2.3

Магнитная восприимчивость железа в твердом и жидком состояниях

$T, ^\circ\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^{-4}$	$T, ^\circ\text{K}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^{-4}$	$T, ^\circ\text{K}$
1285	19,6	5,10	1558	1230	77,0	1,30	1503
1335	19,4	5,16	1608	1260	67,5	1,48	1533
1355	19,4	5,16	1628	1310	55,5	1,80	1583
1395	21,1	4,74	1668	1350	49,0	2,04	1623
1430	30,7	3,26	1703	1365	47,0	2,12	1638
1450	30,2	3,32	1723	1405	38,8	2,58	1678
1485	29,4	3,40	1758	1425	38,6	2,59	1698
1495	29,0	3,45	1768	1460	32,0	3,12	1733
1515	28,6	3,50	1788	1490	32,8	3,04	1763
1540	21,7	4,60	1813	1525	28,0	3,58	1798
1580	20,6	4,86	1863	1600	24,2	4,14	1873
1605	20,6	4,86	1878	1640	24,8	4,04	1913
1635	20,4	4,90	1908	1670	22,0	4,54	1943
1665	20,4	4,90	1938	1160	94,0	1,06	1433
1695	18,3	5,46	1968	1200	75,0	1,33	1473
1715	18,6	5,40	1988	1360	43,5	2,30	1633
1290	19,5	5,12	1563	1390	37,2	2,69	1693
1320	19,4	5,15	1593	1415	32,8	3,04	1688
1355	19,1	5,24	1628	1465	31,4	3,18	1738
1390	19,2	5,20	1663	1495	27,8	3,60	1768
1420	30,2	3,30	1693	1525	24,0	4,16	1798
1450	29,8	3,36	1723	1550	22,4	4,46	1823
1485	28,8	3,46	1758	1570	22,5	4,45	1843
1510	26,0	3,85	1783	1600	21,0	4,75	1873
1530	24,0	4,17	1803	1620	21,4	4,67	1893
1550	20,6	4,86	1823	1635	20,6	4,85	1908
1590	20,4	4,90	1863	1650	21,2	4,70	1923
1620	20,2	4,95	1893	1680	20,0	5,00	1953
1660	19,4	5,16	1933				
1690	17,8	5,61	1963				
1725	17,6	5,70	1998				
1760	17,8	5,60	2033				
1775	17,6	5,70	2048				
1475	4,90	20,4	1748	1220	5,73	17,5	1493
1525	5,00	20,0	1798	1305	5,45	18,4	1578
1565	4,75	21,0	1838	1360	5,50	18,2	1633
1570	4,78	20,8	1843	1410	5,45	18,4	1683
1600	4,50	22,2	1873	1440	5,10	19,6	1713

Таблица 2.3 (окончание)

T, °C	$\chi \cdot 10^6$	$\chi^{-1} \cdot 10^{-4}$	T, °K	T, °C	$\chi \cdot 10^6$	$\chi^{-1} \cdot 10^{-4}$	T, °K
1155 *	5,76	17,4	1428	1485	5,15	19,4	1758
995 *	7,00	14,3	1268	1528	4,70	21,4	1801
1016	6,75	14,8	1289	1562	4,90	20,6	1835
1070	6,65	15,0	1343	1600	5,00	20,0	1873
1095	5,95	16,8	1368	1640	4,65	21,6	1910
1135	5,90	17,0	1408	1175 *	93,0	1,07	1448
1170	4,80	17,3	1443				

* Измерено при охлаждении.

коромыслу весов. Длина нити регулируется таким образом, чтобы тигель с металлом всегда находился в одной и той же точке поля.

Напряженность магнитного поля в данной серии экспериментов колебалась от 1500 до 4200 э. Для градуировки пользовались солью Мора, магнитная восприимчивость которой принята равной $31,0 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSM. Для измерения использовали металл, рафинированный в водороде и в вакууме. Результаты измерений представлены в табл. 2.3 и на рис. 15.

Наши результаты в области твердого состояния соответствуют данным [12, 13, 17]. Отклонения вызваны различной чистотой использованных образцов, а также несоответствием градуировок (в работе [12] в качестве эталона применялся никель). Результаты измерений Вахтеля и Урбайна [16] качественно также не отличаются от полученных нами, однако по абсолютной величине имеются различия, особенно значительные в случае никеля. По-видимому, в работе [16] использовался никель с большим содержанием железа, чем у нас и в работах [12, 17], так как результаты последних близки. Итак, можно утверждать, что результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости железа, кобальта и никеля являются достаточно надежными.

Как видно из рис. 16, закон Кюри — Вейсса удовлетворительно соблюдается для металлов триады. В [18] показано, что для сплавов никеля с неферромагнитными элементами справедливо следующее выражение:

$$\chi = \chi_{\Pi} + C(T - \theta_p)^{-1}, \quad (16)$$

где χ_{Π} не зависит от температуры и отражает восприимчивость электронов проводимости при отсутствии $s-d$ -взаимодействия. Можно полагать, что характер политерм магнитной восприимчивости никеля также определяется вкладом электронов проводимости, однако этот вклад, по-видимому, невелик, так как политермы в

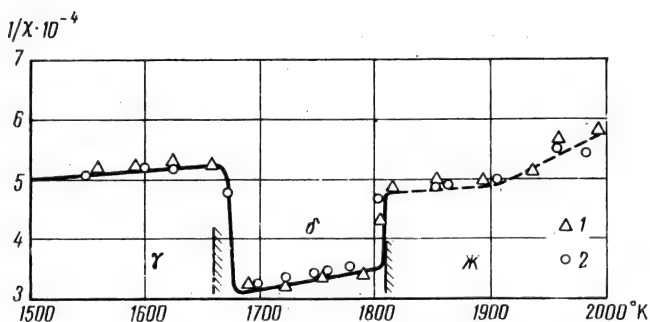


Рис. 16. Политерма магнитной восприимчивости железа в координатах $\chi^{-1} - T$
1 — опыт 1; 2 — опыт 2

первом приближении могут быть представлены прямыми (по обе стороны от точки плавления), что дает возможность приблизительно оценить величину констант θ_p и C . Политермы магнитной восприимчивости кобальта как в твердом, так и в жидком состояниях могут быть представлены прямыми, соответствующими закону Кюри — Вейсса. Результаты вычислений констант θ_p и C приведены ниже.

Металл	θ_p		$C \cdot 10^4$ твердое	жидкое
	твердое	жидкое		
Co	—1350	—975	127	200
Ni	—1140	—296	160	74
Fe- γ	+149	—	60	—
Fe- δ	—628	—	330	—
Fe ₁₅₃₀₋₁₆₅₀ °C	—	—401	—	300
Fe ₁₆₅₀ °C	—	—1280	—	125

Как следует из этих данных, при плавлении не происходит ни изменения знака постоянной θ_p , ни резкого изменения магнитного момента. Большие отрицательные значения θ_p свидетельствуют о преобладании отрицательных взаимодействий между магнитно-активными электронами. При плавлении наблюдается тенденция к уменьшению отрицательных взаимодействий. Следуя объяснению, данному в [14], можно принять, что некоторое увеличение магнитного момента при плавлении кобальта объясняется $s-d$ -обменным взаимодействием. Если бы этого взаимодействия не было, то величина C должна была бы быть постоянной, ибо в этом случае она зависит от числа спинов (определяющих магнитный момент), которое не может существенно меняться при плавлении. Таким образом, изменение величин θ_p и C при плавлении кобальта и никеля свидетельствует об отсутствии радикальных изменений

характера обменного взаимодействия при плавлении, однако при переходе в жидкое состояние усиливается взаимодействие внутренних d -электронов с внешними s -электронами, что связано, вероятно, с изменением межатомных расстояний.

Политерма магнитной восприимчивости железа имеет более сложный характер, связанный с полиморфными превращениями. Тем не менее наши данные и результаты измерений других исследователей [16] показывают справедливость закона Кюри — Вейсса для γ -Fe, δ -Fe, а также и для жидкого железа по крайней мере в первом приближении. Это дает возможность вычислить константы θ_p и C и найти их изменение с температурой.

Плавление железа сопровождается уменьшением магнитной восприимчивости, причем после плавления политерма имеет точку перегиба при $1650\text{--}1700^\circ\text{C}$. Отметим, что угловой коэффициент политермы [до 1700°] близок к таковому для δ -Fe. Аналогичный результат получен и в [16]. При более высоких температурах кривая является как бы продолжением политермы γ -Fe. Для процесса плавления железа характерно последовательное уменьшение магнитного момента, что свидетельствует об усилении ковалентных связей в жидком металле при нагреве. В [15] на примере сплавов марганца с медью отмечено, что в жидком состоянии сохраняется не только ближний порядок, но и комплексы атомов с различным характером обменного взаимодействия. В частности показано, что для антиферромагнитных сплавов, содержащих до 20% Mn, θ_p является тем не менее положительной величиной. Смешанное ферро-антиферромагнитное взаимодействие обнаружено в тех же сплавах и при низких температурах ($1,8^\circ\text{K}$) [19]. С этих позиций можно подойти и к объяснению характера изменений констант Кюри — Вейсса в жидком железе. В нем, так же как и в δ -Fe, преобладает отрицательное взаимодействие между магнитно-активными электронами. Изменения константы θ_p определяются кривой Бете — Слетера (рис. 17). Как известно, энергия обменного взаимодействия I связана с константой соотношением

$$I = k\theta_p Z^{-1}, \quad (17)$$

где Z — число ближайших соседей, взаимодействующих с данным атомом.

Поскольку ныне мы располагаем достаточно надежными сведениями о плотности железа, кобальта и никеля в жидком состоянии, представляется возможным проследить за изменением обменного взаимодействия с нагревом по кривой Бете, для чего по оси абсцисс отложено отношение межатомного расстояния к радиусу недостроенной орбиты $3d$.

Как видно из рис. 17, при нагреве и плавлении существенно изменяется величина энергии обменного взаимодействия. Для никеля и кобальта по мере подъема температуры она монотонно

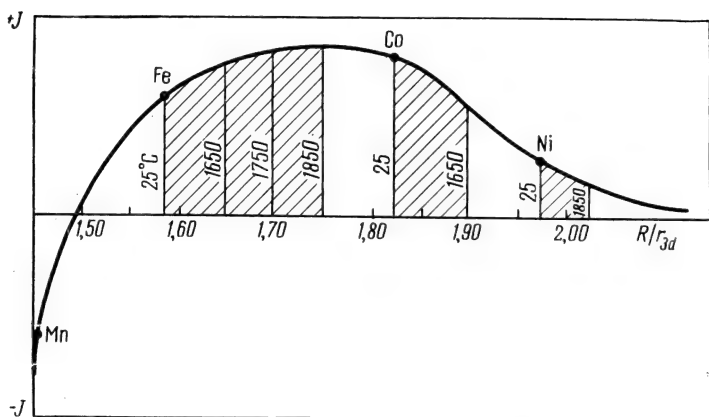


Рис. 17. Связь между энергией обменного взаимодействия и параметром $K = Rr_{3d}^{-1}$

уменьшается. Этот вывод подтверждается также сравнением констант θ_p в твердом и жидком состояниях. Никель и кобальт в твердом состоянии при температурах, предшествующих плавлению, имеют координационное число, равное 12, и характеризуются плотнейшей упаковкой, поэтому можно утверждать в соответствии с (17), что энергия обменного взаимодействия падает вследствие уменьшения как координационного числа Z , так и главным образом константы θ_p , определяющей энергию взаимодействия электронов $s - d$ -орбит.

Сложный характер политермы магнитной восприимчивости железа в жидком состоянии, возможно, связан с тем обстоятельством, что увеличение межатомных расстояний в твердом железе приводит к возрастанию энергии обменного взаимодействия, а в расплаве, наоборот, к уменьшению. При плавлении железа константа θ_p уменьшается, а энергия обменного взаимодействия возрастает. Это возможно лишь в том случае, если Z в выражении (17) уменьшается в большей мере, чем θ_p , т. е. при плавлении координационное число железа должно сначала уменьшаться, а затем увеличиваться. Действительно, в жидком железе межатомные расстояния возрастают настолько, что энергия обменного взаимодействия после достижения максимума убывает, в то же время величина константы θ_p возрастает. Такое сочетание факторов возможно лишь в том случае, если допустить возрастание координационного числа Z в соответствии с (17). Таким образом, в отличие от никеля и кобальта, для которых характерно уменьшение числа ближайших соседей с температурой, в жидком железе происходит изменение структуры ближнего порядка в сторону увеличения координационного числа, т. е. числа взаимодействующих атомов.

Понимание структурных особенностей жидкости, как справедливо указывает О. Я. Самойлов, требует знания того, как убывает энергия взаимодействия между частицами в области самых малых расстояний. Чем резче в области малых расстояний спадает энергия взаимодействия между частицами с ростом расстояния между ними, тем более затруднен обмен ближайших частиц в жидкости и тем больше вероятность появления более или менее устойчивых группировок частиц [7].

Уменьшение магнитного момента при нагреве и плавлении железа отражает тенденцию к появлению гомеоплярной связи между атомами, что может привести к существованию в жидкости сравнительно устойчивых (более или менее перманентно существующих) групп атомов. По-видимому, именно такие динамические группировки характерны для структуры ближнего порядка жидкого железа, причем при температурах, близких к точке плавления, устойчивы группировки с меньшим координационным числом (близким к 8), а при более высоких температурах — с большим координационным числом.

Следует подчеркнуть, что переход от одной структуры ближнего порядка к другой отнюдь не является фазовым переходом, т. е. термодинамические свойства раствора при этом не меняются; так как особенности структуры жидкости определяются изменением энергии взаимодействия на малых расстояниях вблизи частиц, в то время как термодинамические свойства зависят от полных значений термодинамических функций [20].

§ 3. Вязкость железа, кобальта и никеля

Первые попытки измерения вязкости металлов триады приняты в [21, 22]. Затем, по мере развития метода крутильных колебаний, появилась целая серия работ [23—30], результаты которых показаны на рис. 18. К преимуществам исследований [21, 24, 25, 30] следует отнести применение абсолютного метода измерения вязкости. Используемая нами методика измерений описана ниже. Основным ее достоинством по сравнению с [21—30] является возможность выполнения измерений в широком диапазоне температур.

Высокотемпературный вискозиметр состоит из печи, подвесной системы, системы закручивания, приспособления для очистки гелия и системы отсчета (рис. 19). Нагрев осуществляется с помощью графитового бифиллярного нагревателя. Применение нагревателя бифиллярной формы продиктовано стремлением уменьшить до минимума собственное магнитное поле.

Кожух печи выполнен из немагнитного материала, чтобы уменьшить потери на токи Фуко при работе индуктора, с помощью которого осуществляется закручивание системы. Нить подвеса

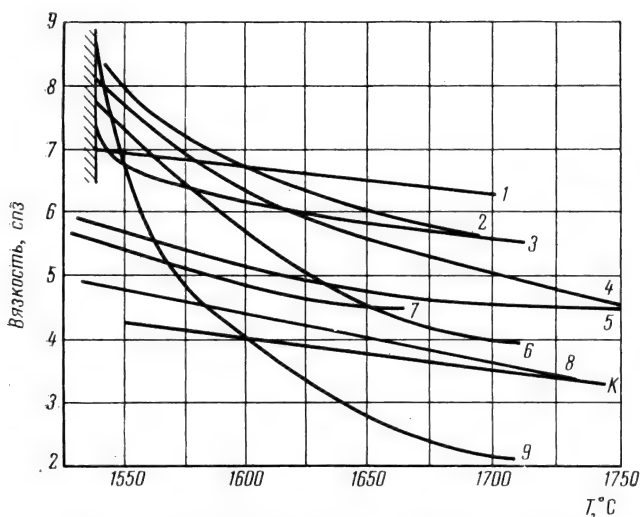


Рис. 18. Политермы вязкости жидкого железа

1 — [21]; 2 — авторы; 3 — [23]; 4 — [24]; 5 — [26]; 6 — [25];
7 — [27]; 8 — [28]; 9 — [22]; К рассчитано по [39]

изготавливается из вольфрама диаметром 0,1 мм и длиной около 200 мм. Нить зажимается в цанговые зажимы, которые обеспечивают центровку системы. Верхний цанговый зажим может перемещаться в вертикальном направлении для тонкой регулировки длины подвеса. Нижний цанговый зажим соединен с легкой алюминиевой рамкой, на которую наклеено зеркало. Температура измерялась вольфрам-вольфрамрениевой термопарой. Горячий спай термопары располагается на 1—2 мм ниже дна тигля, в связи с чем наблюдается небольшая разница между показаниями термопары и температурой металла. Этот перепад оценивался специальными экспериментами, так же как и длина изотермической зоны печи, на протяжении которой температура постоянна.

Отсчет показаний термопары производился с помощью потенциометра с точностью до $\pm 1^\circ$. Вольфрам-вольфрамрениевые термопары градуировались по образцовой платиновой термопаре. Закручивание тигля с металлом осуществлялось в описываемом вискозиметре вращающимся магнитным полем. Индуктор для создания вращающегося поля выполнен в виде 12 катушек и погружен в трансформаторное масло с целью термостатирования. Сила тока, проходящего через индуктор, фиксировалась амперметром класса 0,5. Отсчет амплитуд производился визуально с помощью светового луча, отраженного от зеркала на полупрозрачную шкалу. Особое значение для высокотемпературной вискозиметрии расплавов

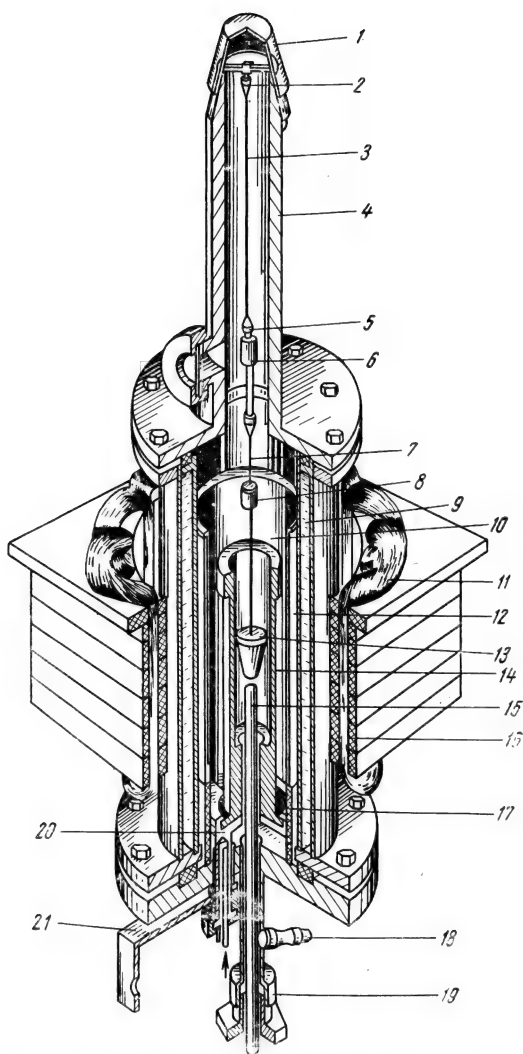


Рис. 19. Общий вид высокотемпературного вискозиметра

1 — стеклянный штифт с плоскопараллельным стеклом; 2 — цанговый зажим; 3 — нить; 4 — труба; 5 — цанговый зажим; 6 — зеркало; 7 — штанга крепления тигля; 8 — груз; 9 — водоохлаждаемый кожух; 10 — графитовый экран с полыми стенками; 11 — обмотка статора; 12 — внешний графитовый экран; 13 — крышка тигля; 14 — нагреватель; 15 — чехол термопары; 16 — текстолитовый корпус статора; 17 — прижим токопровода; 18 — термопара; 19 — вывод термопары; 20 — токоподвод; 21 — шины

железа и других высокореакционных металлов имеет чистота атмосферы. Как показал опыт, наилучшие условия создаются в атмосфере гелия. В атмосфере аргона возникают долго не затухающие колебания, вызванные термодиффузией вследствие низкой (по сравнению с гелием) теплопроводности аргона. В атмосфере водорода удается подавить конвективные потоки, однако растворение водорода в металле и взаимодействие его с компонентами расплава (особенно с растворенным кислородом) могут привести к существенному изменению состава и искажению результатов. Применение вакуума при измерении вязкости расплавов железа и других металлов триады также нежелательно, так как при этом имеет место значительное испарение металла, меняющее центр тяжести системы и период колебаний, а также выделение газов, вызывающее долго не затухающие колебания. Атмосфера гелия является оптимальной еще и по причине сравнительно легкой его очистки. Применявшаяся система состояла из колонки с силикагелем, адсорбционной колонки, наполненной активированным углем, погруженной в дьюар с жидким азотом, и ловушки, заполненной стеклянной ватой. Заполнение гелием производилось после предварительной откачки системы форвакуумным насосом. В течение всего опыта система находилась под избыточным давлением, создаваемым резиновым баллоном. Описанная система очистки вполне достаточна для получения железа со светлой поверхностью. Измерение вязкости по описываемому методу сводится к экспериментальному определению логарифмического декремента затухания колебаний системы, наполненной жидкостью (δ), пустой системы (δ_0), соответствующих этим состояниям периодов колебаний (τ) и (τ_0), веса образца (M), его высоты ($2H$), а также радиуса (R) и момента инерции (K). Период колебаний пустой системы определяется по 50—100 колебаниям, причем в расчетах используется среднее от 3—5 измерений. Вследствие изменения вязкости гелия период и декремент колебаний системы зависят от температуры, поэтому специально определялась их температурная зависимость.

Расчеты проводились по выражениям

$$\nu = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{MR} \right)^2 \frac{(\delta - \tau/\tau_0\delta_0)^2}{\tau\tau^2}, \quad (18)$$

$$\sigma = 1 - 1,5x - 3/8x^2 - a + \frac{4R}{2H} (b - cx), \quad (19)$$

$$x = \frac{\delta}{2\pi}; y = \frac{2\pi R^2}{\tau\nu^*}; a = \frac{3}{\sqrt{2y}}, \quad (20)$$

где K — момент инерции системы; M — вес жидкости; δ — декремент затухания колебаний системы, содержащей исследуемую жидкость; δ_0 — то же пустой системы; τ_0 — период колебаний пустой системы; τ — период колебаний системы, содержащей исследуемую жидкость; ν^* — кинематическая связь при $\sigma = 1$; a, b, c — коэффициенты, определяемые по [10].

Таблица 2.4

Вязкость железа, никеля и кобальта

$T, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\nu \cdot 10^3$ см.	$d,$ г/см ³	$\eta \cdot 10^3$ пз	$\lg \eta$	Состав	Источник
1565	1838	10,90	7,01	7,64	0,882	C ~ 0,02	Авторы
1590	1863	9,60	7,00	6,72	0,828	S следы	
1640	1913	9,15	6,97	6,38	0,894	Mn — 0,1%,	
1670	1943	8,07	6,93	5,59	0,748	O — 0,08%, Прочие 0,2%, остальное железо	
1540	1813	11,00	7,02	7,72	0,888	Примеси	[24]
1600	1873	9,00	7,99	6,29	0,798	0,060% остальное железо	
1650	1923	8,00	6,96	5,57	0,746		
1700	1973	7,50	6,91	5,18	0,715		
1750	2023	7,10	6,86	4,87	0,688		
1550	1823	10,8	7,01	7,57	0,879		[25]
1580	1853	8,3	7,00	5,81	0,764		
1600	1873	8,3	6,99	5,80	0,762		
1700	1973	6,1	6,91	4,22	0,626		
1550	1823	$\lg \eta/T^* = \frac{3125}{T} - 4,25$			0,724	0,003% C,	[27]
1600	1873				0,690	0,003% Si,	
1650	1923				0,668	0,001% Mn,	
1700	1973				0,627	0,002% P,	
1750	2023				0,598	0,003% S, 0,002 N, 0,003% C, остальное железо	
1470	1743	6,25	7,82	4,89	0,689	Ni, 0,0049% [0]	Данные авто- ров
1510	1783	5,93	7,81	4,63	0,664		
1610	1883	5,37	7,79	4,18	0,622		
1675	1948	5,15	7,75	3,99	0,602		
1700	1973	4,90	7,73	3,79	0,578		
1466	1733	6,45	7,83	5,05	0,704	Ni, 0,0075% [0]	То же
1510	1783	6,20	7,81	4,84	0,684		
1570	1843	6,06	7,78	4,715	0,674		
1480	1843	6,62	7,82	5,18	0,714		
1555	1828	6,20	7,80	4,84	0,684		
1595	1868	5,95	7,78	4,63	0,666		

* Построено по графику.

Таблица 2.4 (окончание)

$T, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\nu \cdot 10^8$ см.	d , в/см	$\eta \cdot 10^3$, пз	$\lg \eta$	Состав	Источник		
1455	1728	5,80	7,83	4,54	0,656	Ni, 0,0026% [0]	Данные ав- торов		
1530	1803	4,79	7,81	3,74	0,572				
1610	1883	4,35	7,79	3,39	0,530				
1630	1903	4,22	7,78	3,28	0,516				
1750	2023	3,94	7,70	3,03	0,462				
1504	1777	5,05	7,81	3,94	0,596	То же	То же		
1555	1828	4,56	7,80	3,56	0,552				
1660	1873	4,20	7,79	3,27	0,512				
1650	1923	4,10	7,77	3,19	0,504				
1507	1780	4,72	7,82	3,69	0,568				
1440	1713	5,20	—	—	—	Ni, 0,005% C, 0,015% Co, 0,01% Fe, 0,003% O	[26]		
1410	1683	5,90	—	—	—				
$\lg \eta/T = \frac{2509}{T} - 4,0079$									
1475	1748	5,85	7,78	4,55	0,658			Co, сумма примесей 0,2%, 0,006% [0]	»
1540	1813	4,80	7,73	3,71	0,570				
1620	1893	4,42	7,62	3,37	0,528				
1450	1923	5,24	7,79	4,25	0,628				
1500	1773	5,35	7,76	4,15	0,618				
1560	1833	5,00	7,73	3,85	0,586	Co	[26]		
1450	1723			4,50	0,654				
1500	1773			4,10	0,614				
1550	1823			3,90	0,592				
1600	1873			3,60	0,556				
1650	1923			3,40	0,532				
1700	1973			3,20	0,504				
1750	2023			3,00	0,470				

Вычисление вязкости производится методом последовательных приближений. Окончательный результат можно получить из выражения

$$\nu = \frac{\nu^*}{\sigma^2} . \quad (21)$$

Общая погрешность измерений, как показывает оценка выражений (18—21), составляет $\pm 7,5\%$.

Описанный выше метод достаточно прост и является ныне основным методом измерения вязкости металлических расплавов. Как видно из рис. 18, в настоящее время нет недостатка в данных относительно вязкости железа, однако представляется желательным сравнить имеющиеся данные, выбрать наиболее надежные, а также установить причины, вызывающие отклонения в значениях вязкости. В большинстве исследований полный состав металла не сообщается¹. Наши результаты [30] (табл. 2.4) получены на армо-железе. Шенк [27] пользовался железом следующего состава (в %): 0,003 С; 0,003 Si; 0,001 Mn; 0,002 Р; 0,003 S; 0,002 N и 0,003 О. Железо примерно такого же состава использовалось Кавалье [26]. Общее содержание примесей в работе [24] достигло 0,06 %. Систематическое исследование влияния примесей на вязкость железа не проводилась, однако, сравнивая наши результаты (примесей около 0,2 %) с данными [24] (примесей не более 0,060 %) и Шенка (примесей около 0,017 %), можно отметить общую тенденцию к уменьшению величины вязкости по мере снижения суммарного содержания примесей.

Вязкость жидкого никеля впервые была измерена, по-видимому, нами [31]. Выполненные позже работы Кавалье и Шенка [26, 27] отлично согласуются с нашими результатами (рис. 20).

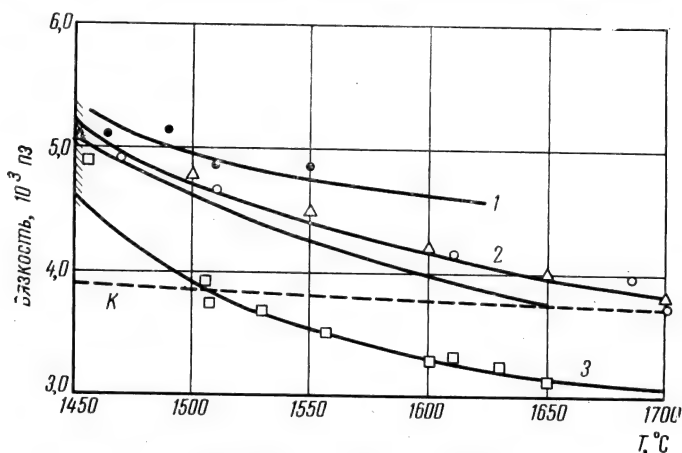


Рис. 20. Политермы, вязкости жидкого никеля
 К — рассчитано по [39]; 1 — 0,0075 % О; 2 — 0,0049; 3 — 0,0025

В исследовании Шенка применялся никель приблизительно следующего состава (в %): 0,005 С; 0,015 Со; 0,005 Cu; 0,01 Fe; 0,001 Pb; 0,003 Si; 0,08 Zn и 0,003 О. Химический состав никеля, ис-

В работе [29], напротив, приведен состав железа, но экспериментальные данные (для железа) представлены лишь в форме графика, использование которого затруднительно, поэтому работа [29] не рассматривается.

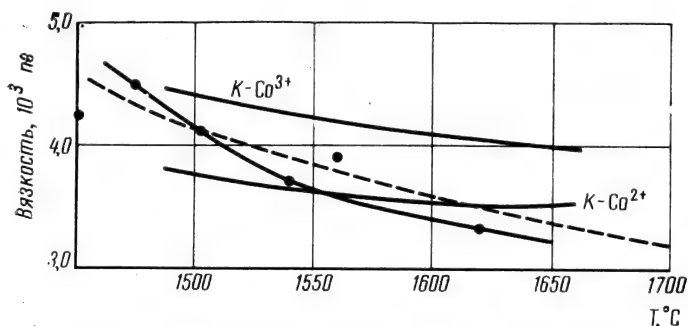


Рис. 21. Политермы вязкости жидкого кобальта

K — рассчитано по [39]

пользованного нами, приведен ниже: Ta, Mn, Co, Mo, Sn (∞ по 0,1%); Mg, Fe, Al, Cu (∞ по 0,01%); Pb, Bi, Ti (по 0,001%).

Особое внимание нами было уделено выявлению влияния растворенного в никеле кислорода на вязкость жидкого металла. С этой целью было выплавлено три серии плавок: на воздухе, при давлениях 10^{-2} , 10^{-4} мм рт. ст. Оказалось, что вязкость жидкого никеля существенно зависит от содержания кислорода, причем переплав в вакууме и связанное с этим уменьшение содержания кислорода способствуют переохлаждению. В работе [32] показано, что присутствие нерастворимых примесей даже мельчайших размеров ведет к гистерезису вязкости. Оценивая наши результаты с этой точки зрения, можно предполагать, что в жидком никеле включения и нерастворимые примеси отсутствуют, а кислород образует с никелем раствор. Отметим, что для пересчета кинематической вязкости в динамическую мы пользовались во всех случаях собственными данными по плотности металлов триады в жидком состоянии.

Вязкость жидкого кобальта была измерена нами в 1960 г. [30] и в последнее время — Кавалье [26]. Результаты, как это видно из рис. 21, достаточно близки друг к другу, несмотря на то что в наших исследованиях применялся кобальт, переплавленный в печи с контролируемым отношением H_2/H_2O и содержащий примерно 0,2% примесей, а в работе [26] — несколько более чистый материал. В этой связи возникает вопрос, нельзя ли оценить чистоту материала, по крайней мере железа, сопоставляя энергии активации вязкого течения железа, кобальта и никеля. Как известно, структурно-чувствительные свойства веществ изменяются в строгом соответствии с периодическим законом, поэтому нет оснований ожидать каких-либо отклонений и при сопоставлении величин энергии активации вязкого течения. Между тем, как следует из приведенных ниже данных, величина энергии активации вязкого течения железа, согласно, например [25], существенно отличается от соответствующих значений для никеля и кобальта.

Действительно, для железа, по нашим данным, $Q_{в.т.}$ составляет 10,0 ккал/г-атом (по [26] — 8,5; по [28] — 10,6 ккал/г-атом), в то время как для кобальта — 9,0 ккал/г-атом (по [26] — 8,4 ккал/г-атом), для никеля — 7,4 ккал/г-атом (по [26] — 7,9 ккал/г-атом).

Энергия активации вязкого течения определяется обычно из выражения (22), предложенного Я. И. Френкелем

$$\eta = A \exp Q_{в.т.} (RT)^{-1}. \quad (22)$$

Однако далеко не всегда изменение вязкости железа с температурой следует выражению (22). Более того, можно утверждать, что в тех случаях, когда имеется достаточное число опытных данных, обнаруживаются существенные отклонения от прямолинейного хода зависимости $\lg \eta - 1/T$. По нашим данным [30], энергия активации вязкого течения железа может быть определена с ошибкой порядка 10%. Из работы [25] по значениям вязкости железа при четырех температурах вообще невозможно определить энергию активации. Результаты работы [27] не могут быть описаны прямолинейной зависимостью от обратной температуры, в связи с чем предложена следующая формула связи вязкости с абсолютной температурой:

$$\eta = A T \exp(Q/RT). \quad (23)$$

Однако большинство металлов, для которых ныне известны значения вязкости при различных температурах, подчиняется выражению (22). Это дало возможность Страуссу [33] представить энергию активации вязкого течения следующим образом:

$$\ln \eta = (A/T) + B, \quad A = (1,79 \cdot 10^{-2} T_{пл} + 9,73)^2. \quad (24)$$

С учетом значения вязкости в точке плавления, определяемой формулой Анраде [34], получаем

$$\eta = 0,57 (MT_{пл})^{1/2} V^{-2/3} \exp [(2,72 \cdot 10^{-2} T_{пл} + 14,77)] \frac{T_{пл} - T}{TT_{пл}}. \quad (25)$$

Отклонения более 11% обнаруживают из 23 исследованных ныне металлов только кальций, железо, галлий, ртуть, цинк (30%), а также магний, висмут, сурьма (более 30%). Необходимо отметить, что измерения вязкости кальция и магния выполнены, как показывает анализ методики, ошибочно вследствие высокой реакционной способности этих металлов [35] и поэтому их следует исключить из рассмотрения. Что касается галлия, висмута, сурьмы и ртути, то все эти вещества, так же как германий и кремний, не рассмотренные в работе [33], характеризуются значительными изменениями структуры при плавлении и нагреве, что, естественно, отражается и на температурной зависимости вязкости (см. [36]), поэтому нет оснований ожидать, что для названных веществ выражение (25) будет справедливым хотя бы с точностью $\pm 10\%$.

Отсюда можно заключить, что температурная зависимость вязкости железа характеризуется аномальным поведением. Причины такого поведения будут рассмотрены ниже. Здесь же отметим, что, по-видимому, лучшие экспериментальные данные [24] хорошо укладываются на две прямые, пересекающиеся при $1660\text{--}1670^\circ\text{C}$, причем выше указанной температуры темп изменения вязкости существенно уменьшается. Энергия активации вязкого течения также уменьшается в этом диапазоне температур, т. е. вязкое течение облегчается. Вероятно, это является следствием рассмотренных в предшествующих параграфах причин, а именно: увеличения межатомных расстояний, которое изменяет величину обменного взаимодействия и способствует образованию перманентно-устойчивых комплексов атомов железа с более высоким координационным числом, чем непосредственно после плавления. В этой связи представляет интерес рассмотрение процесса вязкого течения железа, кобальта и никеля.

Как известно [37], флуктуации координационных чисел в металлах весьма значительны. С увеличением температуры уровень флуктуаций возрастает, в связи с чем может, по-видимому, реализоваться механизм вязкого течения, предложенный в работах [38, 39], согласно которому при смещении одного из атомов, находящегося в первой координационной сфере, на некоторое расстояние образуется пара в форме «чашеобразного тела, имеющего серповидное сечение». Перемещение атомов в жидких металлах, в соответствии с этими представлениями, осуществляется не путем дискретных скачков на одно межатомное расстояние, а посредством переходов меньших межатомных расстояний. Эти соображения позволяют получить следующее выражение для расчета вязкости:

$$\eta = \kappa \cdot 10^{-2} R^{-3} (\delta Z_1)^{-2}, \quad (26)$$

где κ — коэффициент, равный $0,95\text{--}1,42$; R — радиус первой координационной сферы (Å); δZ_1 — среднеквадратичная флуктуация координационного числа.

Радиус первой координационной сферы может быть оценен из данных по температурной зависимости плотности, полагая, что $R = r + d$, где d — кратчайшее расстояние между атомами, а r — радиус иона по Бокию [40]; δZ_1 , согласно [37], составляет $0,1\text{--}0,2$.

Расчеты приводят к значениям вязкости, представленным в табл. 2.5. Как видно из рис. 21 и 22, расчет позволяет получить данные, достаточно близкие к эксперименту. Это свидетельствует о справедливости как механизма вязкости течения, предложенного в [38, 39], так и предположения об изменении координационного числа в жидком железе при повышении температуры. Отметим, что при определении величины d — кратчайшего расстояния между частицами в расплаве принято, что координационное число жидкого железа при $T > 1650^\circ\text{C}$ равно 12.

Таблица 2.5
Сопоставление расчетных данных вязкости
с экспериментальными

Металл	$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{\AA}$	$\eta_{\text{расчет}}$	$\eta_{\text{эксп.}}$
Никель	1450	2,598	3,86	См. рис. 20
	1550	2,600	3,82	
	1650	2,603	3,79	
	1750	2,608	3,77	
	1850	2,614	3,76	
Кобальт	1500	2,609	4,20	См. рис. 21
	1550	2,612	4,15	
	1600	2,616	4,10	
	1650	2,625	4,05	
Железо	1550	2,570	4,20	См. рис. 18
	1600	2,575	4,15	
	1650	2,580	4,10	
	1700	2,665	3,80	
	1750	2,695	3,70	
	1850	2,730	3,60	

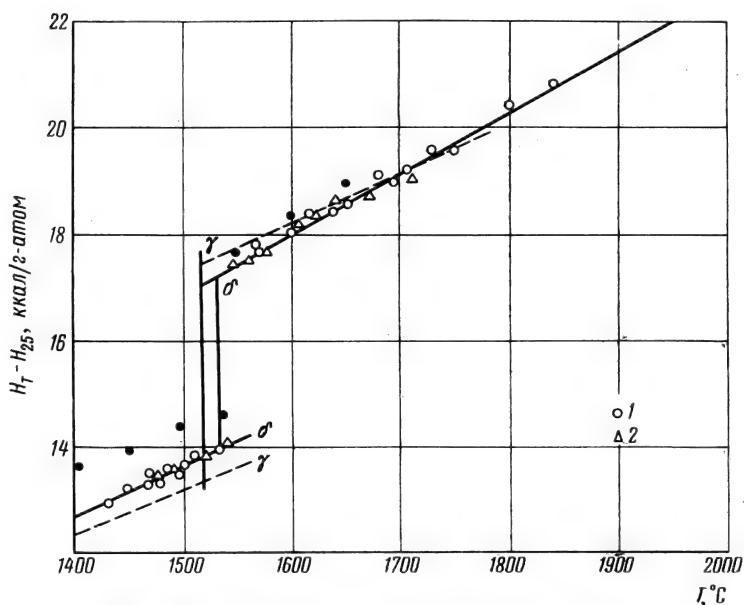


Рис. 22. Политерма теплосодержания железа
1 — измерение авторов; 2 — данные [70]

§ 4. Прочие структурно-чувствительные свойства железа, кобальта и никеля в жидком состоянии

Упругость пара. Достаточно обширная информация имеется о температурной зависимости упругости пара железа [43—46], однако анализ ошибок опыта [41—43] показывает, что даже в наиболее прецизионных работах [44] априорная ошибка достигает $\pm 10\%$, что не позволяет надежно судить о структуре жидкости, к тому же исследованный в [41—44] температурный интервал не превышает 100°C , по этим причинам не имеет оснований обратное заключение: «прямолинейная зависимость $\lg P$ от $1/T$ свидетельствует об отсутствии каких-либо изменений в структуре ближнего порядка» [44].

Поверхностное натяжение. Температурная зависимость поверхностного натяжения железа изучалась в [50—53], однако лишь в [51] исследован значительный температурный интервал, причем и в этом случае можно при $1650\text{—}1680^\circ\text{C}$ обнаружить перелом политермы поверхностного натяжения, однако число измерений недостаточно для окончательных выводов. В [53] разброс меньший, но и в этом случае число экспериментальных точек недостаточно, так что вопрос остается открытым. Отметим, что согласно статистической электронно-ионной теории [49] поверхностное натяжение железа, кобальта и никеля при температуре плавления должно быть соответственно равно 1680^1 , 1860 и 1870 эрг/см^2 . Экспериментально показано, что поверхностное натяжение железа колеблется от 1370 до 1835 эрг/см^2 ; никеля — от 1790 до 1820 эрг/см^2 и кобальта — от 1800 до 1820 эрг/см^2 .

Теплосодержание железа. Теплосодержание жидкого железа наиболее тщательно и в достаточно широком интервале температур (до 1850°C) измерено лишь Оллетом [70]. Другие определения, в том числе и наши, ограничены $1650\text{—}1700^\circ\text{C}$. Несмотря на ограниченные возможности термохимии для оценки изменения структуры ближнего порядка, в [70] отмечено, что экспериментальные точки (рис. 22) для жидкого железа укладываются на прямые, параллельные соответствующим отрезкам политермы для δ - и γ -Fe, что, по нашему мнению, также можно трактовать как следствие перехода структуры ближнего порядка железа от структуры типа δ в структуру типа γ (при $T > 1700^\circ\text{C}$). Наши измерения подтверждают данные Оллета [70].

Растворимость газов в жидком железе. Связь между структурой ближнего порядка и растворимостью газов неоднократно подтверждалась экспериментом. Так, например,

¹ Величина $\sigma_{\text{Fe}} = 1680 \text{ эрг/см}^2$ получена в предположении, что ОЦК структура Fe сохраняется в расплаве. Если же в соответствии с § 1, 2 принять, что координационное число жидкого железа при $\sim 1550\text{—}1650^\circ\text{C}$ близко к 10, то расчет дает величину $\sigma_{\text{Fe}} = 1820 \text{ эрг/см}^2$, что значительно ближе отвечает эксперименту.

в [54] показано, что минимум растворимости водорода в сплавах железа с кремнием имеет место при содержании кремния, отвечающем моносилициду. Как будет показано ниже, при той же концентрации претерпевают излом изотермы всех структурно-чувствительных свойств, однако влияние температуры на скорость растворения и на предел растворимости газов в жидком железе изучено недостаточно. Например, в [55] изучена растворимость водорода в интервале всего лишь 125°, в [56] до 1700° С.

Единственной работой, в которой изучена растворимость водорода в жидком железе в широком диапазоне температур (вплоть до температуры кипения), является исследование В. И. Лакомского [57], результаты которого представлены ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	1645	1675	1685	1690	1680	1690	1690	1735
$P, \text{ мл/100 г}$	21,5	22,3	25,5	23,3	23,1	24,9	25,4	24,2
$T, ^\circ\text{C}$		2190	2180	2245	2240	2045	2300	2307
$P, \text{ мл/100 г}$		35,8	35,8	33,8	32,8	27,6	38,2	38,7

Пользуясь этими данными, можно показать, что экспериментальные точки не укладываются на прямую даже в логарифмических координатах, причем наибольшие отклонения от прямой, соединяющей точки предельной растворимости при температуре плавления и кипения, наблюдаются вблизи 1700° С. И этот факт, по-видимому, может быть истолкован как одно из указаний на возможное изменение структуры ближнего порядка в расплаве.

§ 5. Представления об изменении структуры ближнего порядка жидкости

Обобщая приведенные выше собственные и литературные данные, можно сделать вывод, что исследования температурной зависимости структурно-чувствительных свойств железа по крайней мере не противоречат предположению об изменении структуры ближнего порядка при нагреве. Анализ имеющегося материала показывает также, что в тех случаях, когда измерение структурно-чувствительного свойства производилось с точностью не менее $\pm 5\%$, наличие перелома на поллитермах свойств обнаруживается достаточно четко. Таким образом, есть основания полагать, что это явление связано со структурными особенностями строения жидкого железа. Поскольку подобного рода явления в металлических расплавах ранее, по-видимому, не фиксировались, хотя возможно и наблюдались, целесообразно рассмотреть современные представления об изменении структуры раствора под влиянием температуры.

Возможность молекулярно-полиморфных превращений в растворах и чистых жидкостях рассмотрена в [58]. Несмотря на то что исследования этого направления выполнены на органических объектах, следует перечислить их основные выводы, так как от-

личие неметаллических жидкостей от металлических лишь качественное, а не принципиальное. Действительно, все основные идеи, используемые ныне в физической химии расплавов, перенесены на металлы после того, как они были обнаружены и изучены на органических объектах (эвтектическая кристаллизация, коагуляция включений, понятие об активности, представления о предкритических явлениях, физико-химический анализ, учение о диаграммах состояния и т. д.). Таким образом, использование, с учетом различия в природе сил связи, некоторых выводов, полученных при изучении молекулярно-полиморфных превращений в растворах, вполне закономерно. До недавнего времени считалось, что МПП¹ в жидкой фазе имеют место лишь в веществах, обладающих аллотропией (фосфор, сера, селен и др.). Так, например, установлено, что жидкая сера представляет собой смесь четырех модификаций S_2 , S_6 , S_8 , S_x . Структурные переходы $nS_8 \rightarrow mS_x$ подтверждены рентгенографически, а также измерениями вязкости расплава [58]. Упомянем о МПП воды, отличающейся плавными переходами одной структуры в другую, что показано рентгенографическими исследованиями, а также изучением спектров комбинационного рассеяния и др. Структурные превращения вблизи температуры плавления отмечались у галлия, ртути [59], алюминия [60], олова [10], циркония [61]. Наиболее надежными следует считать результаты рентгенографических исследований (Hg, Ga), так как на данные, полученные при измерении вязкости (Al, Sn, Zr и др.), может оказать влияние присутствие нерастворимых примесей. Результаты многочисленных работ о влиянии перегрева расплавов на свойства кристаллизующихся из них фаз [62], объясняемые обычно с точки зрения разрушения и дезактивации зародышей [63], также можно трактовать как доказательство МПП в жидкости даже в области, отдаленной от температуры плавления.

Прецизионные измерения вязкости, диэлектрической постоянной, поверхностного натяжения ($\pm 0,01\%$) и теплоемкости ряда органических объектов показали наличие сингулярных точек на политермах, которые могут быть связаны лишь с изменением структуры ближнего порядка в жидкости. Основным выводом теории является признание, что «молекулярно-полиморфные превращения в жидкостях и растворах обязательно должны иметь место как неизбежное следствие низкобарьерной природы изменчивости молекулярных форм» [58].

Фактически к такому же выводу приводит и гипотеза Дж. Бернала [64], согласно которой жидкость рассматривается как однородное, связанное силами сцепления, существенно нерегулярно построенное скопление молекул, не содержащих никаких кристаллических участков или дырок, достаточно больших, чтобы позво-

¹ Здесь и в дальнейшем МПП — молекулярно-полиморфные превращения.

лить другим молекулам внедриться в них». Из этой теории вытекает также, как уже упоминалось ранее, что процесс перехода от одной формы к другой в жидком состоянии «размазывается» и вместо теплоты превращения фиксируется лишь повышение величины C_p .

К выводу о возможности изменения структуры ближнего порядка в жидком железе приводят и представления В. Н. Григоровича [68] о полиморфизме металлов, согласно которым структура как жидких металлов, так и твердых обусловлена концентрацией электронов и строением внешних электронных оболочек атомов или ионов. Металлическая связь не имеет направленного характера, поэтому сферическая форма внешних электронных облаков металлических ионов должна приводить к плотным упаковкам с координационным числом, близким к 12.

Между тем имеющиеся данные [68] показывают, что столь простая картина далеко не всегда имеет место. Можно полагать, что наблюдающиеся отклонения являются проявлением направленных связей, вследствие взаимодействия несферических облаков. Об устойчивости оболочек можно судить по значениям ионизационных потенциалов, например, в случае щелочных металлов (p^6s^1) при ассоциации атомов образуются прочные p -конфигурации, плотность которых может быть изображена в виде гантелей, причем внешние концы облаков, взаимодействуя между собой, образуют кубическую структуру с координационным числом 8. Поскольку второй ионизационный потенциал у щелочных металлов имеет высокое значение (22,5—75,3 эв), можно утверждать, что и после плавления координационное число будет близко к 8. С этих же позиций интересно рассмотреть поведение железа при нагреве и плавлении. Атомы железа обладают внешней электронной конфигурацией $3d^64s^2$, причем внешняя d^6 оболочка сходна с подоболочкой, определяющей образование ОЦК структуры у щелочных металлов. Поэтому непосредственно после плавления в железе координационное число должно быть близко к 8. Затем при достаточно высоких температурах, необходимых для разрушения направленных связей, реализуется плотнейшая упаковка с координационным числом порядка 12.

Другие переходные металлы — никель, кобальт и т. д., — имеющие вблизи температуры плавления плотнейшую кубическую или гексагональную структуру с координационным числом 12, не должны изменять структуру при плавлении, согласно рассматриваемой точке зрения.

Итак, несмотря на различие исходных положений, все три изложенные выше концепции приводят к выводу не только о возможности, но и о неизбежности изменения структуры раствора при нагреве, если, конечно, последний осуществляется в достаточно широком температурном интервале. Таким образом, вопрос о возможности полиморфных превращений в жидкости, а в том числе и в жидком железе, должен быть решен положительно.

СВЯЗЬ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ РАСПЛАВОВ И ТИПОМ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

1. Систематика расплавов

Связь между строением твердой и жидкой фаз хотя и существует, но не может считаться однозначной и строго определенной, так как основное условие равновесия — равенство химических потенциалов — никаких структурных ограничений не содержит [1]. Тем не менее вся имеющаяся ныне информация о свойствах металлических расплавов, и особенно расплавов на основе металлов триады [1—4], свидетельствует о том, что в жидких металлических растворах при температурах, представляющих интерес для металлургии, т. е. не слишком удаленных от линии ликвидуса, отсутствует хаотическое распределение частиц. Напротив, в этом случае реализуется определенная для данного типа раствора структура ближнего порядка. По этой причине целесообразно выделить несколько типов структур ближнего порядка, отличающихся величиной межчастичного взаимодействия, так как совершенно очевидно, что именно величина энергии межчастичного взаимодействия определяет макроскопические свойства раствора. Отсюда следует, во-первых, возможность введения классификации расплавов и, во-вторых, необходимость выбора в качестве критерия для классификации энергии межчастичного взаимодействия или величины, с ней связанной. Для оценки межчастичного взаимодействия можно пользоваться кривыми состав — свойство, форма которых должна существенно отличаться для растворов различного типа. Наиболее подробно такая классификация разработана Ф. Зауервальдом [5]. Однако эта классификация не решает проблемы, так как трудно уложить все многообразие случаев в четыре категории (см. гл. 1), тем более, что эти группы в зависимости от температуры переходят друг в друга. Практически классификация Зауервальда не имеет преимуществ по сравнению с классификацией, предложенной еще Н. С. Курнаковым, положившим в основу связь с диаграммой состояния. Правда, классификация Н. С. Курнакова справедлива лишь в тех случаях, когда плавление компонентов не сопровождается радикальным изменением характера химической связи и структуры, и с этой точки зрения применима лишь

для частных случаев, однако вся совокупность имеющихся ныне данных позволяет утверждать, что эти случаи охватывают большое число реальных систем, в том числе и системы на основе металлов триады. Классификация на основе диаграмм состояния удобна еще и потому, что она является, несмотря на отмеченные ограничения, достаточно общей. Действительно, как форма диаграммы состояния, так и свойства растворов определяются межчастичным взаимодействием, интегральной характеристикой которого является величина изобарного потенциала. С другой стороны, энтропийный член изобарного потенциала непосредственно отражает изменения в структуре расплава. Корреляция между названными величинами подтверждена экспериментом. Так, ныне изучены термодинамические характеристики более 100 систем [6]. Анализ этих данных свидетельствует о том, что для систем, компоненты которых образуют непрерывный ряд твердых растворов, характерны небольшие отрицательные отклонения от идеальности ($\text{Ag} - \text{Au}$, $\text{Ag} - \text{Cu}$, $\text{Au} - \text{Cu}$, $\text{Au} - \text{Pt}$, $\text{Cd} - \text{Mg}$, $\text{Fe} - \text{Co}$, $\text{Co} - \text{Mn}$, $\text{Co} - \text{Ni}$ и др.). Теплоты смешения названных систем, как правило, положительны, напротив, образование растворов с положительными отклонениями сопровождается поглощением тепла при смешении. Подавляющее большинство эвтектических систем обнаруживает положительные отклонения от закона Рауля ($\text{Ag} - \text{Cu}$, $\text{Ag} - \text{Pb}$, $\text{Bi} - \text{Cd}$, $\text{Bi} - \text{Sn}$, $\text{Cd} - \text{Pb}$, $\text{Cd} - \text{Sn}$, $\text{Pb} - \text{Sn}$, $\text{Sn} - \text{Ti}$, $\text{Sn} - \text{Zn}$ и др.). Отрицательные отклонения свойственны, как это будет показано ниже, лишь системам, где одним из компонентов является кремний или висмут, однако эвтектическая кристаллизация в этих условиях определяется главным образом структурными особенностями компонентов.

Следовательно, в конечном счете упомянутые выше системы классификации имеют одну основу, однако наиболее наглядной и простой является все же классификация Курнакова. По этим причинам она и была принята при написании данной работы. В соответствии с принятой системой классификации были изучены свойства расплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (прототип идеальных систем), сплавы эвтектического типа с ограниченной растворимостью, отличающиеся положительными отклонениями от закона Рауля, и системы с сильным химическим взаимодействием, отличающиеся значительными отрицательными отклонениями.

§ 2. Свойства жидких сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Изучению свойств жидких сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии посвящено весьма ограниченное число работ. Так, Ф. Гайбуллаев [7], измеряя электропроводность систем серебро — золото и висмут — сурьма, нашел,

что характер изотерм электропроводности жидких сплавов не отличается от соответствующих кривых для твердых растворов. Постепенное приближение изотерм к линейной зависимости объяснено тем, что рассеяние электронной волны за счет тепловых колебаний становится преобладающим по сравнению с разницей в рассеивающей способности компонентов. Борнеман и Мюллер [8], исследуя сплавы натрия с калием, пришли к такому же выводу.

Исследование магнитной восприимчивости жидких сплавов висмута с сурьмой в работе [9] подтвердило, что концентрационная зависимость изотерм магнитной восприимчивости в твердом состоянии имеет прямолинейный характер, а в жидком изотерма слегка вогнута.

Измерению вязкости жидких сплавов систем серебро — золото, золото — медь и висмут — сурьма посвящены работы [9,10]. Во всех случаях кривые вязкость — состав имеют плавный ход, причем максимальное отклонение от аддитивности в случае, например, жидких сплавов висмута с сурьмой не превышает 6%.

Из приведенного выше краткого перечня работ видно, что ранее были изучены лишь сравнительно легкоплавкие системы, поэтому, учитывая особенности электронного строения металлов триады, было бы неосторожным перенести на них представления, развитые для легкоплавких металлов, тем более что и число подобных исследований незначительно, поэтому вопрос о строении расплавов рассматриваемого типа для систем на основе железа, никеля и кобальта должен быть изучен особо. С этой целью были измерены вязкость, электропроводность, магнитная восприимчивость, плотность и теплоты смешения некоторых сплавов на основе железа и никеля.

***Вязкость, электропроводность
и магнитная восприимчивость систем
с неограниченной растворимостью компонентов***

Этот вопрос подробно изучался на примере систем Ni — Cu и Ni — Co [11], где показано, что температурная зависимость вязкости в исследованных сплавах незначительна (рис. 23). Изотермы вязкости имеют почти прямолинейный характер, а зависимость логарифма кинематической вязкости сплавов системы Ni — Cu от обратной температуры хорошо описывается уравнением вида

$$\nu = K \exp E (RT)^{-1} \text{ или } \lg \nu = AT^{-1} + B, \quad (27)$$

где A , B , K — постоянные, E — энергия активации вязкого течения. Близкие значения энергии активации меди, никеля и их сплавов свидетельствуют о равной роли атомов разного сорта в вязком течении, что несомненно связано с близостью их размеров.

Результаты измерений электропроводности¹ сплавов никеля с медью и кобальтом (рис. 24) показывают, что ее изменение в жидких растворах подобно тому, которое характерно для твердых растворов. Однако в твердых растворах проводимость определяется в основном различной способностью атомов каждого сорта

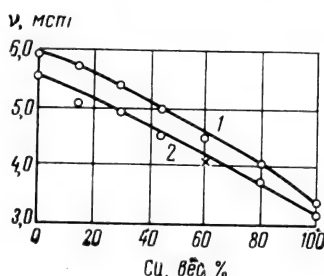


Рис. 23. Изотермы вязкости жидких сплавов никеля с медью
1 — 1500° С; 2 — 1600

к рассеиванию электронной волны, а в жидких — главное значение имеет рассеивание за счет тепловых колебаний, поэтому концентрационная зависимость электропроводности в последнем случае ближе к линейной, характеризующей проводимость механической

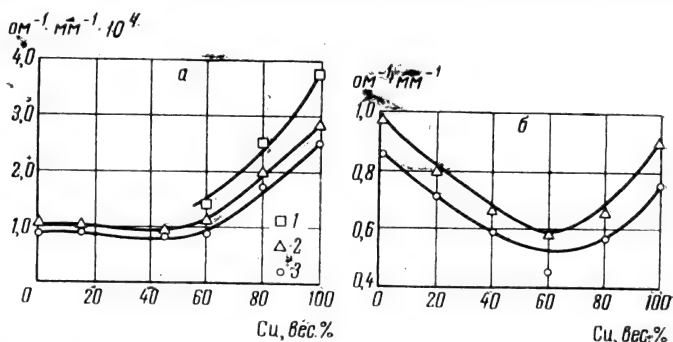


Рис. 24. Изотермы электропроводности жидких сплавов никеля с медью (а) и кобальтом (б)
1 — 1300° С; 2 — 1500; 3 — 1600

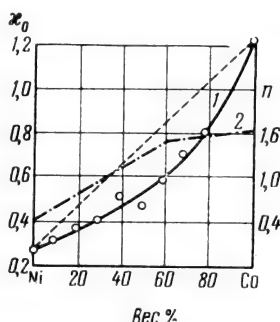
смеси. Различие в электронном строении атомов проявляется также при измерении магнитных свойств расплавов (рис. 25). На рис. 25 показана изотерма магнитной восприимчивости жидких сплавов никеля с кобальтом в относительных единицах. Эксперименты проводились на установке с электромагнитными весами в атмосфере аргона (см. главу 2). Напряженность поля в период измерений для всех сплавов была постоянной (4000 э). Сплавы приготавливали заранее, сплавляя соответствующие количества чистого электролитического никеля и кобальта, предварительно рафинированного

¹ Методики измерения электропроводности описаны ниже, в главе 5.

в печи с контролируемой атмосферой. Вес образцов не превышал 2 г. Точность взвешивания составляла $\pm 0,1$ мг. Следует отметить, что число магнетонов Бора, или средний магнитный момент ядра, определяемый средним числом незаполненных мест во внутренней электронной оболочке атома в сплавах системы Ni — Co [12], также меняются неаддитивно, причем перелом на кривой η — состав примерно совпадает с максимальным отклонением магнитной восприимчивости от прямолинейного хода. Таким образом, несмотря

Рис. 25. Изотерма магнитной восприимчивости (χ_0 в относительных единицах) жидких сплавов Ni—Co (1) и концентрационная зависимость числа магнетонов Бора n (2)

Температура 1600° С



на то, что никель и кобальт очень близки по своим химическим свойствам, идеальных растворов в полном смысле этого слова они не образуют. По-видимому, отклонения от идеальности вызваны различным электронным строением атомов компонентов. В предельном случае при очень больших перегревах кривая проводимости должна стремиться к аддитивной прямой. Отклонение кривой проводимости от аддитивной прямой можно рассматривать как меру сохранения ближнего порядка при переходе в жидкое состояние. Концентрационная зависимость проводимости сплавов никеля с медью и кобальтом существенно отличается от линейной, которая характерна для механической смеси, т. е. здесь также сохраняется раствор, состоящий из атомов с различной способностью к рассеиванию электронной волны проводимости.

Использование структурно-чувствительных свойств для суждения о строении раствора имеет существенный недостаток, заключающийся в отсутствии количественных критериев, в частности, об образовании и диссоциации той или иной специфической структуры ближнего порядка приходится судить по виду кривых состав — свойство, однако в некоторых случаях можно получить хотя бы полуколичественные результаты, установив связь между кинетическими и термодинамическими свойствами. С. Глестон и др. [13] показали, что в идеальной системе свободная энергия активации вязкого течения смеси (ΔF^*) определяется зависимостью:

$$\Delta F^* = N_1 \Delta F_1 + N_2 \Delta F_2, \quad (28)$$

где $N_1 N_2$ — молярные доли компонентов; ΔF_1 , ΔF_2 — свободные энергии вязкого течения чистых компонентов.

В идеальной системе вязкость связана со свободной энергией активации вязкого течения выражением

$$\eta = \frac{hN}{V} \exp \frac{N_1 \Delta F + N_2 \Delta F_2}{RT} \quad (29)$$

или

$$\Delta F = RT \ln Mv (Nh)^{-1}, \quad (30)$$

где η , v — динамическая и кинематическая вязкость соответственно; V — молярный объем; M — молекулярный вес.

Для неидеальных систем отклонение свободной энергии вязкого течения смеси от аддитивной величины пропорционально избыточной свободной энергии смешения, являющейся мерой отклонения от идеальности. Целесообразно рассмотреть с этой точки зрения поведение исследованных нами растворов Ni — Co и Ni — Cu.

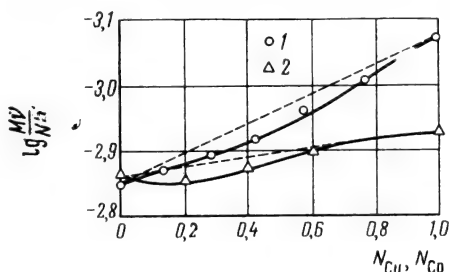


Рис. 26. Концентрационная зависимость изменения свободной энергии вязкого течения в жидких сплавах никеля с медью при 1500° С (1) и с кобальтом 1525° (2)

Результаты соответствующих вычислений представлены для сплавов никеля с медью и кобальтом на рис. 26, откуда следует, что названные системы характеризуются слабыми отрицательными отклонениями от идеальности. Этот вывод подтверждает данные О. А. Есина, И. Т. Срывалина и Ю. П. Никитина [14], которые, изучая термодинамические свойства жидких сплавов никеля с медью, также отметили наличие в системе никель — медь слабых отклонений. Дополнительные сведения о строении расплавов этого типа могут быть получены в результате измерений плотности и теплоты смешения. С этой целью мы выполнили соответствующие измерения со сплавами систем никель — медь и железо — никель.

Теплота смешения и плотность систем Ni — Cu, Ni — Fe

Для определения теплоты смешения был использован изотермический калориметр, описанный ниже.

Общий вид высокотемпературного изотермического калориметра показан на рис. 27. Собственно калориметром является корундовый тигель объемом около 125 см³. Тигель располагается внутри

нагревателя на корундовой подставке. Благодаря высокой теплопроводности графита и значительной протяженности изотермической зоны градиент температуры по высоте расплава можно пренебречь. Колебания температуры в течение часа составляют в среднем $2-3^{\circ}$, так как печь питается от сети со стабилизированным напряжением. Для выравнивания состава служит мешалка с корундовыми лопастями, приводимыми во вращение мотором постоянно-

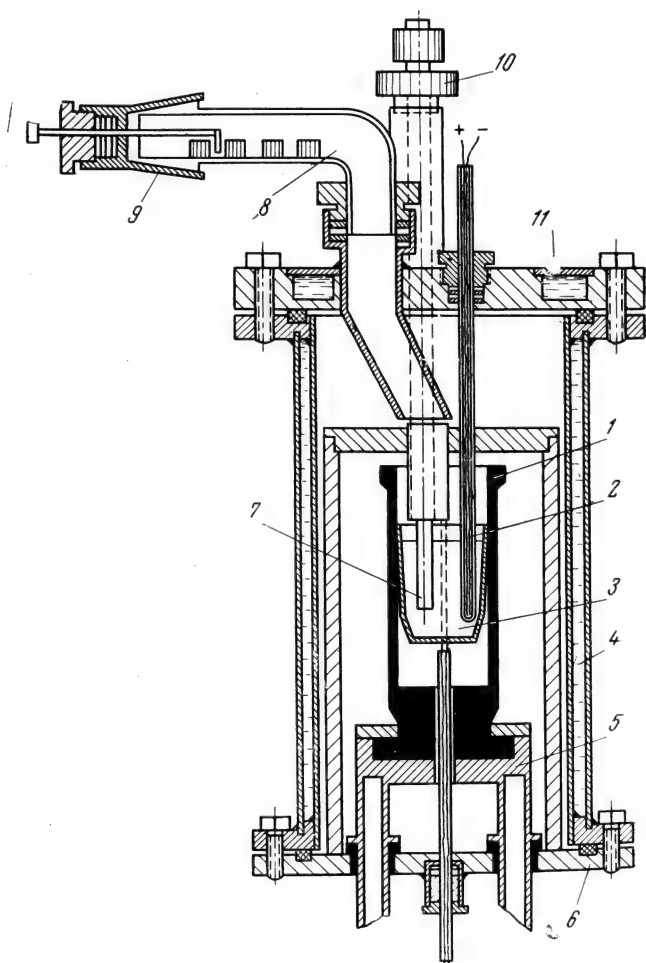


Рис. 27. Общий вид изотермического калориметра для измерения теплот смешения

1 — нагреватель; 2 — верхняя термопара; 3 — расплав; 4 — кожух печи;
5 — токоподводы; 6 — нижняя термопара; 7 — лопасти мешалки; 8 — на-
правляющий патрубок; 9 — шихта; 10 — дозатор; 11 — привод мешалки

го тока. Вал мешалки изготовлен из молибдена и оканчивается стальным стержнем, проходящим через сальниковое уплотнение. Изменение температуры, а также абсолютное значение температуры измеряются с помощью термопары, погруженной в расплав на 15—25 мм. Термопара защищена корундовым наконечником, укрепленным в цанговом зажиме, навинченном на полую стальную трубку. Трубка через сальниковое охлаждаемое уплотнение выведена наружу. Стекло́нная трубка с электродами термопары выведена через второе сальниковое уплотнение. Показания термопары

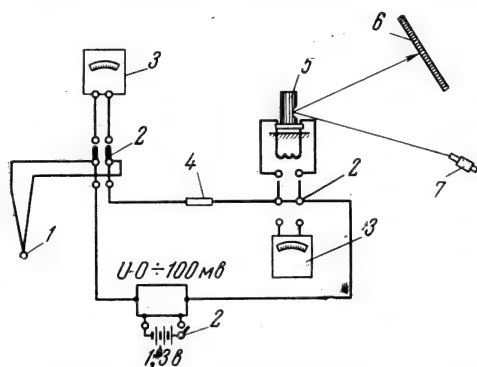


Рис. 28. Электрическая схема измерительной части

1 — горячий спай термопары; 2 — переключатель; 3 — потенциометр; 4 — магазин сопротивления; 5 — зеркальный гальванометр М21; 6 — шкала; 7 — осветитель

фиксируются потенциометром, а изменение температуры — зеркальным гальванометром. В цепь гальванометра — термопара включены также источник регулируемого напряжения и центрирующее сопротивление (рис. 28). Источник регулируемого напряжения позволяет грубо компенсировать термо-э.д.с. термопары по гальванометру потенциометра. Тонкая регулировка, а также изменение чувствительности термопары осуществляются изменением сопротивления магазина. Цена деления шкалы гальванометра определялась по показаниям термометра, погруженного в теплую воду. Оказалось, что предельная чувствительность системы составляет $0,01^{\circ}\text{C}$ на 1 мм. Все измерения производились в атмосфере очищенного гелия. В течение опыта поддерживалось положительное давление. В верхней крышке калориметра имеется дозатор (см. рис. 27, 10) со штоком для введения легирующих добавок в расплав. Добавки, вес которых определен заранее, располагаются по длине стеклянной трубки и сбрасываются штоком, выведенным через сальник. Особенностью выбранного метода исследования является калибровка системы по известному теплосодержанию основного компонента. Опыт состоит в следующем. В тигле расплавляется небольшое количество металла (20—30% от максимального объема), после чего термопара опускается до своего крайнего нижнего положения. Остаток шихты вводится через дозатор. Эта операция позволяет производить измерение температуры в постоянных условиях. Добавки взвешиваются с точностью до 0,1 г

и помещаются в определенной последовательности по длине трубы дозатора. Первые 3—5 кусков чистого вещества используются с целью калибровки площади фигур теплообмена. Выдержка при постоянной мощности в течение 20—30 мин. вполне достаточна для установления температуры. До момента выравнивания температуры имеет место теплообмен между калориметром и оболочкой. Это количество тепла пропорционально площади фигуры теплообмена (S) на термограмме, которая строится в координатах время — относительное изменение температуры расплава.

Площадь фигуры теплообмена может быть рассчитана путем предварительной градуировки при растворении известной навески основного металла

$$Q_0 = m_0 \Delta H_{20}^t = bS_0, \quad (31)$$

где S_0 — площадь фигуры теплообмена; ΔH_{20}^t — удельное теплосодержание расплава при температуре t , рассчитанное по табличным данным; m_0 — вес навески основного металла.

При растворении основного компонента выделяется или поглощается некоторое количество тепла, пропорциональное площади соответствующей фигуры теплообмена, поэтому теплота смешения компонента В с растворителем А может быть вычислена из выражения

$$\Delta H_{AB}^0 = m_1 \Delta H_{20,B}^t + m_0 \Delta H_{20,A}^t S_1/S_0. \quad (32)$$

В течение одного опыта на описанном калориметре можно определить теплоту смешения до 30 сплавов, что обычно достаточно для достижения концентрации порядка 70—80 атомн.%. Площадь фигуры теплообмена определяется планиметрированием или взвешиванием с точностью примерно ± 1 —2%. Общая ошибка измерений не превышает ± 5 %. На описанном выше калориметре было выполнено несколько серий измерений. Результаты, касающиеся системы железо — никель, представлены ниже.

Fe, атом % . . .	16,7	26,3	36,5	43,8	50,1	56	59,5	63	66,2	70	72,4	74,9
H, ккал/г-атом . .	0,035	0,13	0,49	0,45	0,94	1,11	1,52	1,52	1,51	1,28	1,14	1,18

Из этих данных следует, что жидкие железоникелевые растворы характеризуются слабыми положительными отклонениями от идеальности. Действительно, указанные сплавы образуются с небольшим (порядка 1,5 ккал/г-атом) поглощением тепла. Этот вывод подтверждается также и измерениями плотности расплавов, которые показаны ниже.

Fe, объем. % . .	0,0	10,7	32,4	52,7	62,2	71,7	81,0	90,7	100
Плотность, г/см ³	7,56	7,627	7,479	7,354	7,226	7,172	7,126	7,084	7,036

Таким образом, независимые измерения подтверждают друг друга. В этой же области концентраций наблюдается увеличение

вязкости расплавов. Минимум растворимости кислорода, обнаруженный в [15], не совпадает с упомянутой концентрацией, а имеет место при 75% никеля. Отметим, что аналогичное явление наблюдается в сплавах железа с кремнием, где минимум растворимости кислорода также не соответствует положению максимума на кривой концентрационной зависимости теплоты смешения. Это явление требует специального анализа.

Смещение никеля с медью характеризуется, напротив, слабым выделением тепла.

Си, атомн. %	14	24,7	33,5	40,4	45,8	50	54	57,5	60	62,4
ΔH , ккал/г-атом . . .	0,052	0,046	0,045	0,069	0,168	0,374	0,677	0,85	1,05	1,19
Си, атомн. %	67,2	68,7	70,5	73,9	76,2	78,5	80,2	81,8	83	84,2
ΔH , ккал/г-атом	1,57	1,76	1,92	1,41	1,17	0,85	0,56	0,29	0,13	0,03

Наибольшее взаимодействие наблюдается в сплавах, содержащих 70 атомн. % меди. Полученные нами данные о плотности этих сплавов при 1500° С представлены ниже.

Си, атомн. %	0,0	16	31,3	45,7	60,4	69,5	75,3	80,7	90,4	96,5	100
Плотность, г/см ³	7,668	7,686	7,655	7,647	7,651	7,645	7,651	7,683	7,664	7,632	7,62

Компрессия раствора максимальна при 80 атомн. % меди, в то время как максимальная вязкость наблюдается в сплавах, содержащих примерно 60 атомн.%, меди, так же как и перелом на изотермах электропроводности. По-видимому, это объясняется различием в температуре измерений.

Литературные данные [14—16], а также собственные измерения вязкости, электропроводности, магнитной восприимчивости, плотности и теплоты смешения позволяют достаточно обоснованно оценить справедливость модельных представлений теории растворов о сплавах этого типа. С этой целью экспериментально найденные величины теплот смешения сопоставляли с найденными расчетом. Следует отметить, что асимметрия экспериментальных кривых концентрационной зависимости теплот смешения исключает возможность применения первого приближения квазихимической теории и тем более теории регулярных растворов. Усложненная квазихимическая теория, учитывающая тройные взаимодействия в растворе типа АВ₂ [17], позволяет оценить концентрационную зависимость ΔH по уравнению

$$\Delta H = (N_1 Q_{121} + N_2 Q_{122}) \bar{x}, \quad (33)$$

$$\frac{\bar{x}^2}{(N_1 - \bar{x})(N_2 - \bar{x})} = \exp \left\{ - \frac{N_1 Q_{121} + N_2 Q_{122}}{ZRT} \right\}, \quad (34)$$

где Z — координационное число; Q_{122} , Q_{121} — энергии взаимодействия В с В и А с В.

Концентрационная зависимость теплоты смешения в системах Ni — Cu, Fe — Ni может быть представлена выражением типа

$$\Delta H = aN_1N_2 \cdot 10^{-a(N_1-b)^2}, \quad (35)$$

где $a_{\text{Fe-Ni}} = 6,6$; $a_{\text{Ni-Cu}} = 9,0$; $\alpha_{\text{Fe-Ni}} = 7$; $\alpha_{\text{Ni-Cu}} = 16,2$; $b_{\text{Fe-Ni}} = 0,65$; $b_{\text{Ni-Cu}} = 0,70$.

Для расчета необходимо подобрать наиболее вероятное координационное число, которое оказалось близким к 12.

Тем не менее расхождения между расчетными и экспериментальными значениями ΔH (рис. 29) значительны, причем не только

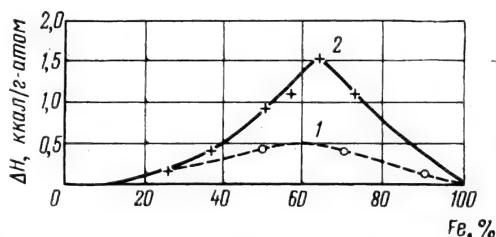


Рис. 29. Сравнение расчетных (1) и экспериментальных (2) величин теплоты смешения в расплавах системы железо — никель

по абсолютной величине, но и по положению максимума, т. е. модельные представления, лежащие в основе квазихимической теории, недостаточны, в частности, теория не учитывает энергию взаимодействия электронов, которая в металлах может быть значительной. Полученное выше значение координационного числа можно проверить независимым методом, используя уравнение, предложенное Кубашевским [18] для твердых тел

$$-\Delta H_{\text{см}} = N_A L_A \frac{Z_A^* - Z_A}{Z} + N_B L_B \frac{Z_B^* - Z_B}{Z}, \quad (36)$$

где L_A , L_B — теплота сублимации компонентов А и В; $Z_A Z_B$ — координационное число компонентов А и В; Z_A^* и Z_B^* — «эффективные» координационные числа компонентов, учитывающие изменения межатомных расстояний при взаимодействии.

Возможность применения этого уравнения для расчета «эффективных» координационных чисел компонентов в жидких растворах обусловлена отсутствием радикального изменения структуры ближнего порядка при плавлении сплавов на основе железа и никеля. Располагая экспериментально найденной концентрационной зависимостью теплоты смешения $\Delta H = \varphi(N_1, N_2)$, а также используя табличные значения теплоты сублимации компонентов, можно по (36) найти значения величин Z_A^* и Z_B^* при разных концентрациях.

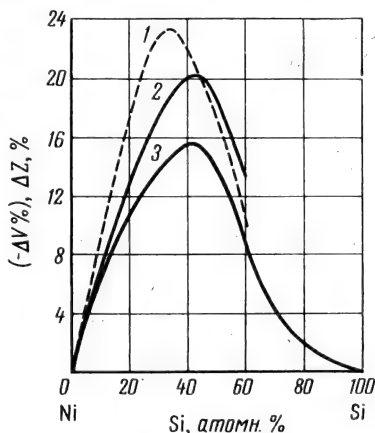
Например, для того чтобы найти величины Z_A^* и Z_B^* при $N_A = 0,15$, мы решали два уравнения, полученные из (36) при использовании величины ΔH , соответствующей $N_A = 0,1$ и $N_A = 0,20$, и т. д. Такой метод расчета является приближенным, однако получаемая ошибка невелика. В результате расчетов были получены концентрационные зависимости Z_A^* и Z_B^* . Эти величины можно рассматривать как «парциальные» координационные числа. Естественно предположить, что «интегральная» величина координационного числа в растворе складывается из парциальных величин

$$Z = Z_A^* N_A + Z_B^* N_B. \quad (37)$$

Результаты расчетов по уравнению (37) существенно зависят от того, какая величина координационного числа принята для чистых компонентов (Z_A , Z_B). Изменение положения максимума на кривой $Z = \varphi(N)$ показано на примере системы Ni—Si (рис. 30). Можно полагать, что в случае выбора наиболее вероятного координационного числа для чистых компонентов характер кривых концентрационной зависимости изменения объема при смешении $\Delta V = (\varphi N)$ и изменения «интегрального» координационного числа Z должен быть идентичным. Результаты соответствующих расчетов представлены для системы Fe—Ni на рис. 31, на том же рисунке нанесены кривые изменения парциального молярного объема. Как видно из этого рисунка, кривая концентрационной зависимости «интегрального» координационного числа является зеркальным отражением кривой изменения парциального объема, т. е. $ZV = \text{const}$. Отмеченная закономерность отражает, очевидно, объем динамической, перманентно существующей группировки частиц, удерживаемых силами межчастичного взаимодействия. Как уже указывалось выше, располагая данными о теплоте образования раствора, можно подобрать и наиболее вероятное координационное число чистых компонентов. Так, расчеты приводят к следующим результатам: $Z_{\text{Ni}} = 12,0$, $Z_{\text{Cu}} = 10,8$, $Z_{\text{Co}} = 11,9$ и $Z_{\text{Fe}} = 11,5$. К сожалению, прямые рентгеноструктурные данные [19] имеются только для никеля и меди. В [19] найдено, что координационное число никеля и меди близко к 12. К такому же выводу мы пришли и на основании результатов измерения температурной зависимости плотности металлов триады (см. главу 2). По аналогии с золотом и серебром, для которых координационное число, определенное экспериментально, оказалось близким к 12, можно ожидать, что у меди оно будет таким же. Уменьшение координационного числа меди до 10,8 при 1600° С обусловлено большим перегревом над точкой плавления. Как было показано выше, в железе имеет место переход структуры ближнего порядка от структуры типа $\delta\text{-Fe}$ ($Z = 8$) к структуре типа $\gamma\text{-Fe}$ ($Z = 12$). Этот процесс протекает постепенно, в диапазоне температур, и

заканчивается вблизи 1700°C , поэтому найденная величина координационного числа для железа ($Z = 11,5$) представляется разумной для температуры 1600°C .

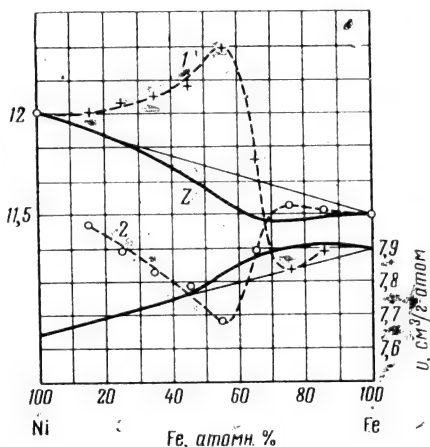
Рис. 30. Подбор вероятного координационного числа никеля (1, 2) по соответствию концентрационной зависимости относительного изменения объема и относительного изменения координационного числа (3)
1 — $Z_{\text{Ni}} = 9$; 2 — 12; 3 — $\Delta V\%$



Таким образом, строение расплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии можно представить как совокупность перманентно устойчивых динамических группировок, в которых нет преимущественной концентрации одного из

Рис. 31. Сравнение изменения «интегрального» координационного числа (Z^*) в расплавах железо-никель с концентрационной зависимостью молярного объема (V)

1 — Z_{Ni}^* ; 2 — Z_{Fe}^*



компонентов, причем атомы разного сорта распределены статистически, а отклонение поведения растворов от идеального вызвано различием в их электронном строении.

§ 3. Свойства сплавов эвтектического типа

Представления о строении эвтектических расплавов

Строение эвтектических сплавов в жидком состоянии изучалось главным образом методами вискозиметрии [21—60], однако вплоть до настоящего времени вопрос о характере концентрационной зависимости вязкости в сплавах этого типа остается открытым, так как полученные результаты крайне противоречивы. Действительно, в [22—24, 37] показано, что эвтектической концентрации соответствует минимум на изотермах вязкости, а в [28—31] напротив — максимум. Наконец, согласно [41—48], в эвтектической точке изотермы вязкости не претерпевают каких-либо нарушений темпа.

Э л е к т р о п р о в о д н о с т ь жидких сплавов эвтектического типа изучена в известной работе А. Р. Регеля и Ф. Гайбуллаева [61], где на большом числе примеров показано, что все наблюдающиеся отклонения температурной зависимости электропроводности эвтектических сплавов от значения, соответствующего механической смеси, можно свести к трем типам.

М а г н и т н ы е с в о й с т в а эвтектических сплавов висмута со свинцом и оловом, а также сплавов свинца с оловом и сурьмой изучены в работе [62]. При этом во всех случаях концентрационная зависимость магнитной восприимчивости выражается кривой без каких-либо особых точек на ординате эвтектики. Характерна меньшая зависимость магнитной восприимчивости от концентрации в жидком состоянии по сравнению с твердым. По-видимому, это объясняется тем, что изменение величины магнитной восприимчивости жидких сплавов близко к пределу точности измерений.

П о в е р х н о с т н о е н а т я ж е н и е жидких эвтектических сплавов изучено в ряде работ. Так, Зауервальд [63] исследовал систему медь — серебро и не нашел никаких особенностей в районе эвтектического состава так же, как и в системах $\text{Cu} - \text{Au}$, $\text{Cu} - \text{Sn}$, $\text{Cu} - \text{Sb}$. Вид изотерм во всех случаях примерно одинаковый, несмотря на то что изученные системы в твердом состоянии существенно отличаются друг от друга. Основной вывод из серии работ Зауервальда — отсутствие связи между характером изотерм поверхностного натяжения и диаграммой состояния. К противоположному выводу пришел Матуяма [64]. На изотермах поверхностного натяжения сплавов систем $\text{Sn} - \text{Pb}$, $\text{Pb} - \text{Bi}$, $\text{Sn} - \text{Bi}$ Ю. А. Клячко и Л. Л. Кунин [65, 66] обнаружили минимумы, соответствующие эвтектическим концентрациям. На этом основании авторы пришли к выводу о сохранении в жидком состоянии эвтектических колоний, обогащенных одним из компонентов. Х. Ибрагимов и Н. Л. Покровский [67] в серии тщательно поставленных экспериментов однозначно показали отсутствие каких-либо нарушений хода изотерм поверхностного натяжения в эвтектической точке ряда систем. Однако этот вывод проверен лишь на системах, близких к идеальным, поэтому его нельзя считать общим.

Изложенные выше экспериментальные данные трактуются по-разному. В основном можно выделить три точки зрения. Большинство придерживается точки зрения, базирующейся на известных работах В. И. Данилова и его школы [68], согласно которым в жидких эвтектиках отсутствует полное атомарное смешение. При этом полагают, что эвтектический сплав состоит из областей, в которых преимущественно концентрируется один из компонентов. Работы В. И. Данилова [68] выполнены на системах, в которых одним из компонентов были висмут или олово. На кривых интенсивности этих компонентов четко выявляются побочные максимумы с внешней стороны главных максимумов. Второй компонент в исследованных системах имел монотонный ход кривой интенсивности. Оказалось, что на кривых углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновых лучей в эвтектических сплавах ряда систем обнаруживаются небольшие максимумы. Это дало повод говорить о «наличии в растворе молекулярных группировок со структурой одного или другого компонента». Однако, учитывая методические трудности, связанные с подобного рода исследованиями, нельзя утверждать, что «этот вывод является однозначным» [68]. Вывод о малой величине «колоний» сделан В. И. Даниловым на том основании, что главные максимумы на рентгенограммах эвтектических сплавов не расщепляются, т. е., по-видимому, частицы компонентов А и В располагаются очень близко друг к другу. В дальнейшем работы этого направления были продолжены А. С. Лашко, А. В. Романовой, А. Ф. Скрышевским и др. [69—71]. В частности, Лашко и Романова на основании рентгенографических исследований полагают, что в жидких сплавах эвтектической концентрации сохраняется «квазиэвтектическая структура, которая постепенно размывается при повышении температуры». Эта точка зрения распространена [70] также на системы, в которых эвтектика образуется между чистым компонентом и химическим соединением, предполагая, что в этом случае в жидкости возникает своеобразная квазиэвтектическая структура, элементами которой являются уже не чистые компоненты, а сложные соединения такого же типа, как и в твердом состоянии. Выводы В. И. Данилова о химической неоднородности в сплавах были подтверждены электронографическими [72] и нейтронографическими работами [73], а также весьма наглядными исследованиями на моделях [74]. В противоположность изложенным представлениям, А. Хрбек [75] считает, что жидкая эвтектика является химическим соединением, разлагающимся при кристаллизации. По терминологии Хрбека эвтектический сплав можно рассматривать как «мнимое» химическое соединение. Такая точка зрения на строение жидкой эвтектики была высказана еще в работах А. И. Горбова [76] и П. Я. Сальдау [77], но наиболее отчетливо — в трудах Н. В. Гевелинга [78], который, анализируя эвтектические сплавы ряда солевых систем, пришел к выводу, что в большинстве случаев эвтектическая концентрация точно

соответствует кратным молярным соотношениям, в связи с чем предполагается возможность образования определенной ассоциации частичек именно в расплавленном состоянии. Затверждение эвтектического сплава должно соответствовать распаду такого соединения, которое может существовать только в жидком состоянии. С точки зрения Гевелинга свойства жидких эвтектических сплавов должны отличаться от свойств других сплавов появлением экстремума на кривой состав — свойства. Действительно, как отмечалось выше, в ряде случаев в эвтектической точке кривая состав — свойства претерпевает излом. Многочисленные эксперименты показали также, что эвтектика образуется с поглощением тепла. Этот факт трактуется сторонниками химической теории строения эвтектики как доказательство образования химического соединения по эндотермической реакции. Однако современные термохимические исследования свидетельствуют, что теплота плавления эвтектики есть сумма теплот плавления составляющих фаз [79], что свидетельствует против представления об эвтектике как о химическом соединении. Приведенные выше данные позволяют также утверждать, что представление об эвтектике как о химическом соединении недостаточно обосновано. В работах М. И. Шахпаронова [81] отмечается, что молекулярное строение вещества определяется межмолекулярными силами, температурой, давлением, составом и агрегатным состоянием вещества. Связь между молекулярным строением различных фаз хотя и существует, но не может считаться однозначной и строго определенной. В связи с этим, если рассматривать частный случай, касающийся равновесия жидкой и твердой фаз в эвтектической точке, то на основании изложенного следует, что гипотеза В. И. Данилова, предполагающая наличие квазиэвтектической структуры в жидкой эвтектике, и гипотеза Гивелинга об эвтектике как химическом соединении, устойчивом в жидком состоянии, в общем случае неверны, так как они не вытекают ни из термодинамического, ни из статистического анализа вопроса. Что же касается характерной структуры твердой эвтектики, то она обусловлена, по мнению М. И. Шахпаронова, не тем, что в жидкости имеется уже готовая квазиэвтектическая смесь, а особыми условиями кристаллизации вещества в эвтектической точке. При этом большую роль может играть явление пересыщения, так как именно благодаря задержке в кристаллизации то одного, то другого компонента образуется характерная слоистая структура, причем это возможно как в тех случаях, когда флуктуации в жидкой фазе велики, так и в тех случаях, когда они малы или даже отсутствуют вовсе.

Резюмируя имеющиеся сведения о строении жидких эвтектик, можно прийти к выводу о необходимости решения хотя бы основных вопросов, связанных с выявлением характера концентрационной зависимости свойств и теплоты образования сплавов эвтектического типа.

Концентрационная зависимость вязкости в эвтектических системах

Отсутствие единства мнений о характере концентрационной зависимости вязкости в эвтектических системах объясняется отчасти попытками решить проблему чисто эмпирическим путем, измеряя вязкость в какой-либо произвольно выбранной системе, и без учета современных представлений о строении эвтектик. Как было показано нами ранее [82], химически неоднородное строение жидких эвтектик может быть устойчивым в том случае, если силы связи между одноименными атомами будут больше, чем между разноименными, т. е. если в системе $A - B$

$$P_{A-A} > P_{A-B} \quad \text{и} \quad P_{B-B} > P_{A-B}.$$

Сохранение химической микронеоднородности возможно также, если

$$P_{A-A} > P_{A-B} \geq P_{B-B} \quad \text{или} \quad P_{B-B} > P_{A-B} \geq P_{A-A}$$

и определяется характером межмолекулярного взаимодействия. Этим определяется также и характер диаграмм вязкость — состав. На рис. 32 приведены возможные типовые диаграммы вязкость — состав, соответствующие различному характеру межмолекулярного взаимодействия. Первый случай (рис. 32, а) соответствует системам, в которых

$$P_{A-A} > P_{A-B} \quad \text{и} \quad P_{B-B} > P_{A-B}.$$

Эвтектической концентрации в таких системах должен отвечать минимум вязкости. Действительно, в данном случае структура жидкой эвтектики будет отличаться значительной химической неоднородностью.

В переходных участках (между микрообластями, обогащенными соответственно одним или другим компонентом) связь будет определяться главным образом взаимодействием типа $A - B$, вследствие чего эти участки будут ослаблены, что должно способствовать облегчению процесса вязкого течения жидкости, и, следовательно, уменьшению вязкости. Изменение концентрации в сторону увеличения содержания одного или другого компонента должно способствовать относительному увеличению числа более проч-

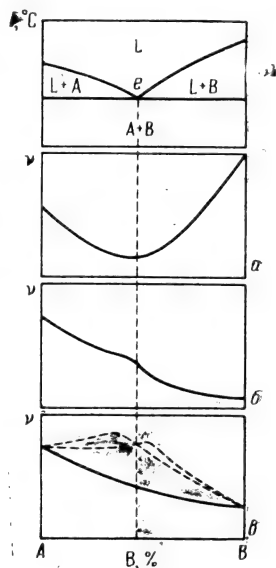


Рис. 32. Типовые зависимости вязкости от концентрации в системах эвтектического типа

ных связей между одноименными атомами, в результате чего вязкость должна повышаться.

Второй случай (рис. 32, б) соответствует системам, в которых

$$P_{A-A} > P_{A-B}, \text{ но } P_{A-B} > P_{B-B}.$$

При этом предполагается наличие химической микронеоднородности в соответствующем расплаве. На диаграмме вязкость — состав эвтектической концентрации должен соответствовать плавный изгиб, так как изменение концентрации в сторону повышения содержания компонента А должно увеличивать число прочных связей А — А и, следовательно, способствовать росту вязкости, а повышение содержания компонента В — увеличивать число более слабых связей В — В и, соответственно, уменьшать вязкость. При этом темп изменения вязкости при изменении концентрации в ту или другую сторону должен быть различным, вследствие чего на кривой концентрационной зависимости вязкости должен быть перегиб. Наконец, третий случай (рис. 32, в) соответствует системам, в которых $P_{A-B} > P_{A-A}$ и $P_{A-B} > P_{B-B}$.

Химическая микронеоднородность расплава в этом случае должна отсутствовать, а кривые вязкость — состав должны быть плавными, без каких-либо особых точек. В этом случае, если взаимодействие между разноименными атомами значительно больше, чем между одноименными, в расплаве возможно образование химических соединений. При этом на кривых вязкость — состав могут появиться особые точки, не связанные с положением эвтектической точки (например, пунктирные кривые на рис. 32, в).

Следует учитывать, что химическая микронеоднородность в расплавах эвтектик, если она есть, сохраняется только до определенного температурного предела, выше которого, как было показано А. Р. Регелем и Ф. Гайбуллаевым [61], образуется истинный раствор. В соответствии с изменением строения расплавов эвтектик при повышении температуры должен, очевидно, меняться и характер диаграмм вязкость — состав. При значительном перегреве изотермы вязкости должны быть плавными кривыми, не слишком отклоняющимися от аддитивной прямой.

Попытаемся в свете изложенных представлений рассмотреть характер концентрационных зависимостей вязкости в реальных системах эвтектического типа. Для этой цели необходимо вначале оценить характер межмолекулярного взаимодействия в соответствующих системах. Для анализа мы выбрали «чисто» эвтектические системы (см. табл. 3.1) с незначительной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. В работах Д. С. Каменецкой [83—84] и Б. Я. Пинеса [85] дан метод анализа характера межмолекулярного взаимодействия компонентов в бинарных системах. Исходя из условия минимума свободной энергии системы указанными авторами были получены уравнения, характеризующие двухфазное равновесие и связывающие температуру с концентрацией

существующих фаз

$$x^2V^* + kq_A(T_A - T) + k \ln(1 - x) = 0, \quad (38)$$

$$(1 - x)^2V^* + kq_B(T_B - T) + k \ln x = 0, \quad (39)$$

где q_A , q_B — энтропии плавления компонентов (отнесенных к одной молекуле), деленные на постоянную Больцмана

$$q_A = \frac{\lambda_A}{RT_A} \text{ и } q_B = \frac{\lambda_B}{RT_B}$$

(λ_A , λ_B — теплоты плавления компонентов); V^* — энергия смешения; (38) — уравнение левой, а (39) — правой ветви ликвидуса.

Диаграммы состояния выбранных систем взяты нами из справочника Хансена [86], а соответствующие теплоты плавления компонентов из книги Кубашевского и Эванса [87] (табл. 3.1). В этой таблице приведены результаты расчетов энергии смешения для простых эвтектических систем. Большинство систем имеет положительную энергию смешения. Это свидетельствует о том, что структура жидких эвтектик в этих системах отличается развитой химической микронеоднородностью, разумеется, до определенного температурного предела. Диаграммы вязкость — состав в таких системах могут иметь либо минимум, либо перегиб, соответствующий эвтектической концентрации, при условии, если общий характер кривизны ликвидуса принципиально не изменяется во всем интервале концентраций. Возможен и такой случай, когда силы взаимодействия между разноименными атомами мало отличаются от соответствующих сил между одноименными. В этом случае минимум или перегиб на кривой вязкости может быть выражен очень слабо и кривая практически может быть плавной. Очевидно, сюда относятся системы с малой величиной энергии смешения (например, висмут — олово). О характере структуры расплава в этом случае следует судить на основании соответствующих расчетов энергии смешения. В шести системах энергия смешения отрицательна (табл. 3.1). Следовательно, диаграммы вязкость — состав в этих системах должны описываться либо кривыми с перегибом, соответствующим эвтектической концентрации (при соответствующем характере кривых ликвидуса), либо плавными кривыми, либо, в случае появления сильного химического взаимодействия между компонентами в жидком состоянии, на диаграммах вязкость — состав в этих системах могут появиться особые точки, положение которых не должно быть связано с положением эвтектической точки (см. рис. 32, *в*, пунктирные кривые). В этом последнем случае большую роль должен играть кинетический фактор, которым, по-видимому, можно объяснить расхождения в результатах, полученных различными исследователями при изучении одной и той же системы. Анализ экспериментальных работ по исследованию вязкости в эвтектических системах показывает, что полученные ре-

Таблица 3.1

Результаты расчетов энергии смещения сплавов эвтектической концентрации в простых эвтектических системах

Система	Компонент	$X_{\text{эвт}}$	λN , ккал/ г-атом	$T_{\text{пл}}$, °К	$T_{\text{э}}$, °К	V^*/k
Ag — Bi	Bi	95,3	2,60	544	535	+2280
Ag — Pb	Pb	95,3	1,19	600	576	+1100
Ag — Tl	Tl	97,2	1,03	575	564	+7350
Au — Bi	Bi	81,1	2,60	544	514	+740
Be — Si	Be	33,0	2,80	1557	1363	+3240
Cd — Pb	Pb	72,0	1,19	600	521	+1180
Pb — As	Pb	7,4	1,19	600	561	+8400
Ge — Sb	Sb	17,0	4,75	903	863	+1800
Cd — Bi	Cd	45,0	1,53	594	417	+87
Cd — Sn	Cd	66,5	1,53	594	450	+682
Cd — Tl	Cd	72,8	1,53	594	476	+825
Na — Rb	Na	75,5	0,63	372	267	+501
Pb — Sb	Pb	17,5	1,19	600	525	+77,00
Sn — Pb	Sn	26,1	1,69	595	456	+805
Bi — Sn	Bi	43,0	2,60	544	412	+92
Si — Al	Al	11,3	2,50	933	850	—8000
Si — Au	Au	31,0	3,05	1336	643	—5860
Ge — Au	Au	27,2	3,05	1336	629	—8500
Ge — Ag	Ag	25,9	2,69	1233	924	—955
Si — Ag	Ag	15,4	2,69	1233	1103	—35
Ge — Al	Al	30,3	2,50	933	697	—750

зультаты в основном укладываются в рамки изложенных выше представлений о возможном характере диаграмм вязкость — состав. Разумеется, к оценке результатов по каждой системе следует подходить с учетом надежности экспериментальных методик. Исходя из этого, а также опираясь на результаты проведенного анализа, результаты исследований [28, 31] следует считать ошибочными. Можно с уверенностью сказать, что максимума, соответствующего эвтектической концентрации, на изотермах вязкости в общем случае быть не должно. В частных случаях максимум, наличие которого не связано с какими-либо особенностями расплавленной эвтектики, может случайно совпасть с эвтектической концентрацией.

Анализ показывает, что в системе серебро — медь, алюминий — кремний и висмут — олово реализуются типовые зависимости вязкости от концентрации, соответствующие схеме на рис. 32. Возникает, однако, вопрос, за счет чего в простой эвтектической сис-

теме возможно сильное химическое взаимодействие в жидком состоянии или, иными словами, как объяснить, что в системах с отрицательной энергией смешения, когда взаимодействие между разноименными атомами больше, чем между одноименными, возникает эвтектическое превращение. Очевидно, это возможно в том случае, если при переходе из твердого состояния в жидкое в сильной степени изменяется характер химической связи одного из компонентов или обоих сразу. При этом следует учитывать еще относительное расположение компонентов в периодической системе Д. И. Менделеева. При рассмотрении с этой точки зрения систем, имеющих отрицательную энергию смешения (см. табл. 3.1), обращает на себя внимание тот факт, что компонентами этих систем являются типичные полупроводники (германий, кремний). Как известно, в твердом состоянии германий и кремний характеризуются структурой с низкими значениями координационного числа и наличием пространственной системы жестких гомеополарных связей. В связи с этим в твердом состоянии силы связи Si — Si или Ge — Ge в соответствующих системах значительно больше, чем, например, Si—Al, Ge—Al и т. д. При сплавлении же характер связей германия и кремния существенно изменяется [88—89], они становятся значительно более химически активными, при этом взаимодействие равноценных атомов большее, чем между одноименными. По-видимому, именно в связи с этим процесс разделения атомов разного сорта, обуславливающий наличие эвтектического превращения, в таких системах протекает непосредственно в момент кристаллизации.

Таким образом, на основании анализа межмолекулярного взаимодействия и характера диаграмм вязкость — состав можно судить об особенностях строения расплавленных эвтектик. В системах с химическими соединениями и наличием эвтектических превращений возможны эвтектические превращения либо между соединением и чистым компонентом, либо между двумя соединениями. Очевидно, в этих случаях при расчете энергии смешения необходимо соединения считать за самостоятельные компоненты. Закономерности изменения вязкости от состава в указанных системах должны быть такими же, как и в простых бинарных системах, однако при этом следует еще учитывать возможность диссоциации химических соединений при плавлении. В качестве примера укажем на концентрационную зависимость вязкости в системе индий — сурьма (с положительной энергией смешения для эвтектик), которая отличается наличием минимума вязкости при эвтектической концентрации [60], что находится в соответствии с изложенными выше положениями.

Анализ литературных данных [20—60] подтверждает изложенные выше положения. Встречающиеся отклонения [28—30], по всей вероятности, связаны с погрешностями эксперимента, поэтому особый интерес имеет измерение концентрационной зависимости вяз-

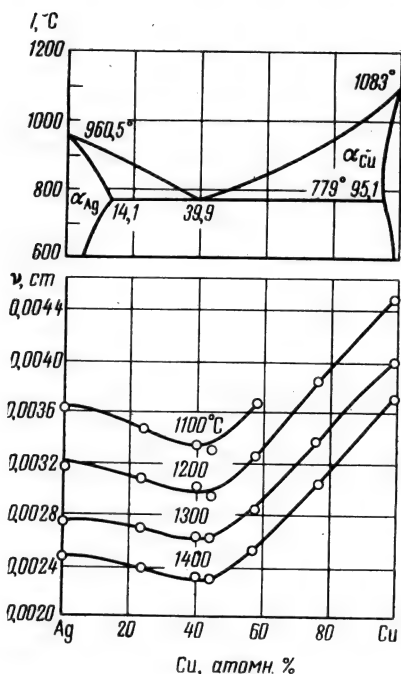


Рис. 33. Зависимость вязкости от концентрации в системе серебро — медь

кости в системе, компоненты которой могут быть получены в возможно более чистом виде. Для этой цели пригодна система Ag — Cu. Действительно, измерение вязкости, выполненное в графитовых тиглях в атмосфере гелия, показало (рис. 33), что на всех изотермах обнаруживается минимум вязкости при эвтектической концентрации. Результаты измерений подтверждают сделанные выше заключения о строении жидких эвтектических расплавов. Действительно, судя по величине и знаку энергии смешения, в этой системе можно полагать, что силы связи между одноименными частицами в данном случае больше, чем между разноименными, т. е. наименее вязкой частью сплава должен быть пограничный слой между колониями, так как в нем количество слабых связей типа АВ максимально, что косвенно отражает максимум на кривой концентрационной зависимости изменения свободной энергии вязкого течения. Добавление к эвтектике как компонента А, так и компонента В увеличивает число прочных связей между одноименными частицами, что приводит к возрастанию вязкости. Следовательно, реализуется первый тип концентрационной зависимости вязкости (см. рис. 32). Можно полагать, что наиболее сильное влияние особенностей строения эвтектических сплавов должно проявляться в сплавах Fe — С, Ni — С, Co — С. По этим причинам была измерена вязкость расплавов системы Ni — С. Результаты этих измерений подробно описаны в главе 5. Здесь же отметим, что эвтектической концентрации и в этом случае соответствует резкий минимум на изотермах вязкости.

Теплота смешения и плотность эвтектических расплавов

Как известно [6], системы эвтектического типа образуются с поглощением тепла, однако сведения о сплавах на основе железа и никеля практически отсутствуют. По этим причинам представлялось целесообразным определить теплоты смешения в жидких

сплавах железа с медью. Выбор системы Fe — Cu продиктован стремлением проверить результаты термохимических измерений сопоставлением их с работами по термодинамике, особенно многочисленными для системы Fe — Cu [90, 91 и др.]. Экспериментально найденные теплоты смешения жидких железа и меди при разных температурах представлены ниже.

Температура 1535° C

Fe, атомн. % . .	13	23,6	32	39,3	45,2	50,3	54,9
ΔH , ккал/г-атом .	1,29	1,87	1,9	2,11	1,89	1,56	1,18

Температура 1600° C

Cu, атомн. % . .	16,2	28,7	38	46,3	52,3	57,8	62	66	70,8
ΔH , ккал/г-атом .	1,2	1,75	2,25	2,88	3,03	3,17	3,17	2,9	2,52

Температура 1635° C

Cu, атомн. % . . .	13	22,9	34,1	44	48,3	53,2	58	51,7
ΔH , ккал/г-атом . .	1,6	3,3	4,38	2,54	5,52	5,80	5,7	5,59
Cu, атомн. % . . .	65	68,2	70,4	72,8	74,5	75,9	76,9	78
ΔH , ккал/г-атом . .	5,54	5,56	5,64	5,36	5,34	5,20	5,02	4,99

Эти данные получены на описанном выше изотермическом калориметре. Представлена также изотерма плотности жидких сплавов при 1540° C.

Температура 1540° C

Cu, объемн. % . .	0,0	14	28,2	38,1	48	58,2	68,4	78,8	84	100
Плотность, г/см ³ . . .	7,036	7,086	7,100	7,152	7,192	7,181	7,296	7,374	7,482	7,619

Объемные изменения при смешении названных металлов (ΔV) рассчитаны по приведенным выше данным и показаны в зависимости от состава на рис. 34, на котором приведены также и результаты измерения теплоты смешения при различных температурах. Целесообразно кратко упомянуть о методе измерения плотности, который мы использовали одновременно с определением теплоты смешения.

Известно, что весьма точные результаты дает обычно использование пикнометров, хотя найти материал, стойкий к воздействию расплавов железа, весьма затруднительно, поэтому в наших экспериментах пикнометром служил предварительно откалиброванный корундовый тигель (рис. 35). С помощью этого метода выполнено около сотни измерений. Точность метода составляет около 1%. По этой причине, а также в связи с малой производительностью, данный метод имеет смысл использовать в сочетании с термохимическими исследованиями.

Наши данные показывают, что процесс смешения жидких меди и железа является эндотермическим, причем наибольшее поглоще-

ние тепла при одной и той же температуре обнаруживается в сплавах, содержащих 60 атомн. % Cu. По мере увеличения температуры тепловой эффект возрастает. Можно полагать, что при повышении

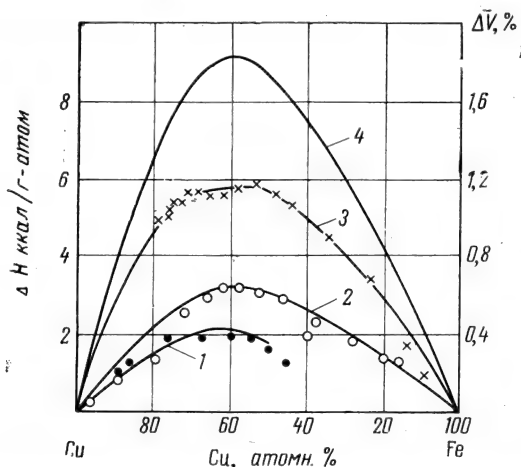


Рис. 34. Концентрационная зависимость теплоты смешения и декомпрессии в системе железо — медь

1 — ΔH (1535° C); 2 — (1600°); 3 — ΔH (1635°); 4 — ΔV (1540°)

температуры настанет момент, когда раствор полностью расслоится на две фазы. Действительно, при температуре 1635° C на кривой теплота смешения — состав появилась площадка, которая является признаком расслоения в системе.

Оценка изменения объема при смешении подтверждает термохимические данные. Действительно, плотность сплавов при смешении падает, причем максимальная величина декомпрессии, как и максимальная величина эндотермического эффекта, соответствует сплаву, содержащему 60 атомн. % Cu.

В пределе эвтектический сплав с сильно развитой микрогетерогенностью переходит в монотектическую систему, поэтому представлялось целесообразным определить концентрационную зависимость теплоты смешения в сплавах этого типа. В качестве объекта исследования были выбраны сплавы системы никель — свинец.

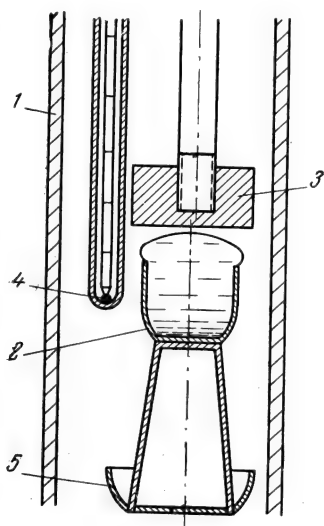


Рис. 35. Схема пикнометрического метода измерения плотности расплавов

1 — нагреватель; 2 — тигель с расплавом; 3 — крышка; 4 — термопара; 5 — подставка

Наличие в этой системе расслоения дает основание предполагать появление положительных отклонений даже в разбавленных растворах. Результаты измерения теплоты смешения никеля со свинцом при 1470° С приведены ниже.

P, атомн. %	3,8	7,7	11,8	15,5	18,8
ΔH , ккал/г-атом . .	0,182	0,202	0,247	0,168	0,074

Как видно из этих данных, смешение никеля со свинцом сопровождается поглощением тепла, причем наибольшая величина теплоты смешения соответствует началу расслоения при температуре 1470° С. Плотность жидких сплавов рассматриваемой системы с помощью применявшейся нами методики определить невозможно, так как при этом неизбежно удаляется часть более легкого верхнего слоя. Интересно отметить, что при концентрации, большей 20 атомн. % Pb, наблюдается увеличение химического взаимодействия. К такому же выводу приводят результаты работы [92], в которой изучалась концентрационная зависимость плотности в жидких разбавленных растворах никеля и свинца. В этой работе было обнаружено также возрастание плотности расплава при добавке никеля.

Данные, полученные в результате термохимических измерений на сплавах системы Fe — Cu, могут быть обобщены интерполяционным уравнением следующего типа:

$$\Delta H = \alpha N_{\text{Cu}} N_{\text{Fe}} + \beta N_{\text{Cu}} N_{\text{Fe}} (N_{\text{Cu}} - N_{\text{Fe}}), \quad (40)$$

где α , β — коэффициенты, зависящие от температуры.

T, °C	1535	1600	1635
α	7,8	11,9	22,6
β	5,8	4,3	10,4

Для объяснения характера изменения теплоты смешения с концентрацией целесообразно привлечь теорию флуктуаций [81, 93], согласно которой при постоянной температуре и давлении квадрат флуктуации концентрации растворенного вещества $(\Delta \bar{C})^2$ выражается уравнением

$$(\Delta \bar{C})^2 = \frac{1}{N_1 X_1^2 [x_2^{-2} - Z \theta^2 x_1 (4KT)^{-1}]}, \quad (41)$$

где $C = N_2/N_1$ — концентрация растворенного вещества; N_1 — число молекул растворенного вещества в элементе объема раствора; x_1 , x_2 — концентрация растворителя и растворенного вещества в молярных долях; Z — среднее координационное число в растворе; $\theta = m_1 - m_2$, где m — величины, характеризующие структуру и свойства компонентов. Для иона

$$m = Z_i e (2R_i)^{-1/2}, \quad (42)$$

где R_1 — кристаллографический радиус иона; e — его заряд. Из уравнения (41) следует, что чем больше величина θ , тем более вероятны флуктуации концентрации, а следовательно, и увеличивается тенденция к расслоению. Анализ уравнения (41) позволяет вскрыть причины образования различных по типу растворов в системах медь — никель и медь — железо. Действительно, в сплавах Fe — Cu $\theta = 1,86$; в сплавах Ni — Cu $\theta = m_{\text{Ni}^{2+}} - m_{\text{Cu}^{2+}} = 1,593 - 1,584 = 0,009$. Значительная величина θ в системе Fe — Cu обуславливает вероятность флуктуаций, напротив, близкая к нулю величина $\theta_{\text{Ni} - \text{Cu}}$ свидетельствует о приближении системы к идеальной. В монотектических системах, примером которых является система Ni — Pb, величина θ имеет наибольшее значение и достигает $\theta = m_{\text{Pb}} - m_{\text{Ni}} = 3,4 - 0,82 = 2,58$. Об увеличении вероятности флуктуаций можно судить и по форме линии ликвидуса, так как согласно [93]

$$\text{Ni} \frac{\Delta S_2}{RT} (\Delta \bar{C})_{\text{ж}}^2 + \left(\frac{dC}{dT} \right)_{\text{ТВ}} \frac{(\Delta \bar{C})_{\text{ж}}^2}{(\Delta \bar{C})_{\text{ТВ}}^2} = \left(\frac{dC_1}{dT} \right)_{\text{нас}}, \quad (43)$$

$$\gamma = \frac{(\Delta C)_{\text{ж}}^2}{(\Delta C)_{\text{ТВ}}^2}. \quad (44)$$

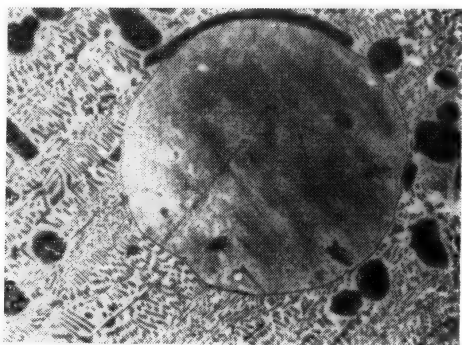
На участке ликвидуса, близком к горизонтальному ($dC/dT = 0$), весьма существенно возрастает величина флуктуаций т. е. тенденция к расслоению должна наблюдаться и в других системах, где имеются пологие участки линий ликвидуса, в частности, в системах Ag—Bi, Ag—Pb, Al—Sn, Hg—Sn и др. Температурный коэффициент сил связи между одноименными и разноименными частицами в общем случае различен, в связи с чем может возникнуть ситуация, когда с увеличением температуры тенденция к расслоению будет возрастать до тех пор, пока не образуются устойчивые фазы с определенным химическим составом. Этот момент соответствует нижней критической точке, при которой в растворе появляются две фазы. Известным примером системы с нижней критической точкой является система вода — никотин, изученная в [94] методами рентгеноструктурного анализа.

Результаты измерения теплот смешения в системе Fe—Cu и отмеченный выше факт увеличения протяженности горизонтальных участков на изотермах по мере подъема температуры указывают на возможность расслоения и в железомедных расплавах. Отметим, что до 1950 г. в литературе неоднократно обсуждался вопрос о расслоении в этой системе. Так, в старых работах [95] предполагалось наличие неограниченной смешиваемости расплавов независимо от содержания углерода. В [96] было высказано мнение, что медь в жидком железе образует эмульсию и, следовательно, полностью в железе не растворяется. Проверка работы [96] методами термического и металлографического анализов не подтвердила

этих выводов. Тем не менее в последующих исследованиях [97, 98] вновь экспериментально было показано наличие несмешиваемости в сплавах меди с железом. В 1925 г. Остерман [99] высказал предположение, что область несмешиваемости в системе Fe—Cu располагается над линией ликвидуса, т. е. имеется нижняя критическая точка, выше которой находится область расслоения. По мнению [99], нижняя критическая точка лежит на 20° выше линии ликвидуса в системе Fe—Cu. В работе [100] экспериментально показана справедливость этой точки зрения, однако предполагается, что

Рис. 36. Эмульсия меди в жидких железо-углеродистых сплавах

Рост дендрита на поверхности капли меди, $\times 300$



нижняя критическая точка лежит на 60° выше линии ликвидуса. Идея о существовании области несмешиваемости в системе Fe—Cu поддерживается Хансеном [86] и др. [101].

В последнее время появились работы, в которых существование области несмешиваемости связывают с наличием загрязнений, ибо есть сведения, что при наличии чистых компонентов последние смешиваются в любых соотношениях, однако детали методики, использованной в [102], не сообщены, поэтому трудно судить о надежности упомянутого вывода, хотя в другой работе [103], где был применен метод закалки, также не обнаружено следов расслоения. Методика, применявшаяся в [103] и в других работах, не позволяет однозначно судить о смешиваемости в расплавах, так как скорость закалки может быть недостаточной для подавления массопереноса. Таким образом, вопрос о смешиваемости расплавов железа и меди до последнего времени оставался открытым.

Термохимические измерения свободны от указанных выше недостатков метода закалки, и поэтому дают более надежную информацию. Предположение о расслоении в расплавах Fe—Cu может быть проверено на примере расплавов железа, насыщенных углеродом. Действительно, при металлографическом исследовании сплавов Fe—C—Cu (рис. 36) четко обнаруживается эмульсия меди. Присутствуя в расплаве, она существенно увеличивает склонность к дендритной кристаллизации, причем рост дендритов начинается

на поверхности капли меди, как это видно на рис. 36. По-видимому, и благоприятное действие меди на ускорение процесса отжига чугуна может быть объяснено наличием готовых центров кристаллизации. Аналогичное действие должны оказывать и другие примеси, образующие эмульсию в жидком чугуне (см. ниже).

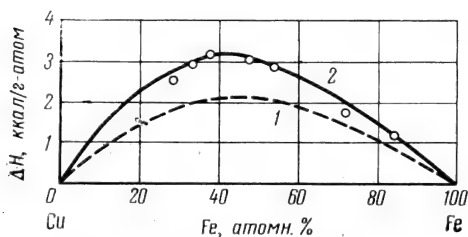


Рис. 37. Сравнение расчетных (1) и экспериментальных (2) величин теплоты смешения в жидких сплавах системы железо — медь

Дополнительные сведения о строении сплавов, характеризующихся поглощением тепла и наличием положительных отклонений от идеальности, может дать сопоставление экспериментальных данных с расчетом по формулам квазихимической теории. Согласно [104], $Q_{121} = \Delta \bar{H}_2^\infty$; $Q_{122} = \Delta \bar{H}_1^\infty$. Величины Q_{121} , Q_{122} можно определить графически. Для системы Fe—Cu $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}} = 10,7$ ккал/г-атом, $\Delta \bar{H}_{\text{Cu}} = 7,2$ ккал/г-атом. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных получается для системы Fe—Cu при $Z = 6$.

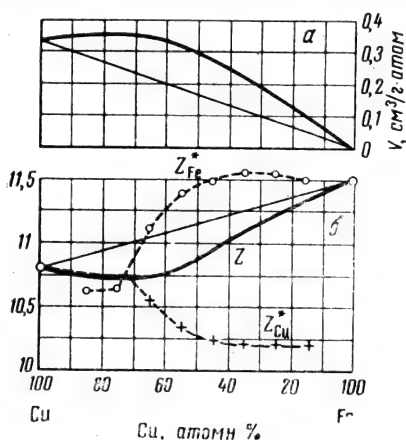


Рис. 38. Сравнение концентрационных зависимостей молярного объема (а) и «интегрального» координационного числа (Z) (б) в расплавах железо — медь

Рассматривая кривые, полученные по усложненной квазихимической теории, и сравнивая их с экспериментальными кривыми (рис. 37), можно прийти к выводу, что теория не учитывает энергию каких-то дополнительных взаимодействий, сопровождающихся в данном случае поглощением тепла. Использование экспериментальных значений теплот смешения позволяет также в соответствии с

выражением (36) оценить координационное число расплава. Методика подобных расчетов изложена выше. Величина координационного числа жидкой меди определена при проведении расчетов для системы Fe—Cu при 1600° С. Наиболее вероятная величина оказалась равной 10,8, так как именно в этом случае наблюдается соответствие кривых концентрационных зависимостей ΔZ и ΔV в сплавах Fe—Cu. Изменение «интегрального» координационного числа в расплавах этой системы в сравнении с изменением молярного объема представлено на рис. 38. И в этом случае можно ожидать постоянства произведения ZV , т. е. и в случае эвтектических сплавов можно говорить о динамической ассоциации частиц, удерживаемых силами межчастичного взаимодействия, однако в отличие от сплавов первого типа ассоциации в эвтектических расплавах имеют преимущественную концентрацию одного из компонентов.

§ 4. Сплавы с химическим взаимодействием в жидком состоянии

Представления о строении расплавов с химическим взаимодействием

Представления о строении сплавов систем с химическим взаимодействием в жидком состоянии основываются на результатах рентгенографических исследований [68—71], а также работ по физико-химическому анализу [9, 89, 105 и др.]. Еще в [106] было показано, что в расплавах золота с оловом, соответствующих химическим соединениям в твердом состоянии, часть атомов распределена статистически, а другая часть образует структуру ближнего порядка, соответствующую расположенности атомов в кристаллической решетке соединений. В дальнейшем эта точка зрения была подтверждена в [69]. В другой работе, выполненной на сплавах этой же системы [70], кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей расплавами интерметаллических соединений дают дифракционную картину, которая отличается от дифракционной картины компонентов, причем простым суммированием кривых интенсивности компонентов нельзя получить наблюдаемое явление.

В. И. Данилов с сотрудниками [68] при исследовании расплавов соединений Tl_2Hg_5 и Tl_2Se пришел к выводу, имеющему, по-видимому, общее значение: наследственная структура ближнего порядка соединения сохраняется в расплаве по крайней мере вблизи температуры плавления. Однако помимо подобных перманентно устойчивых динамических образований в расплаве присутствуют и отдельные статистически распределенные частицы.

К сожалению, рентгенографические исследования в силу ограниченных возможностей методики не позволяют ответить на вопрос о термической устойчивости компонентов или группировок, между тем как различная термическая устойчивость компонентов, по-

видимому, и является причиной получения неоднозначных результатов при исследованиях дифракционными методами. В отличие от последних физико-химический анализ позволяет оценить степень диссоциации комплексов в системах с сильным химическим взаимодействием. Это положение было доказано на органических объектах еще Курнаковым [107]. Обобщая результаты школы Н. С. Курнакова, Н. А. Трифионов [108] показал, что в системах с химическим взаимодействием возможно лишь несколько определенных типов изотерм вязкости и поверхностного натяжения. Ныне накоплен экспериментальный материал, позволяющий распространить эти выводы и на металлические расплавы. Так, в [9] показано, что в системах Cd—Sb , Sn—Tl , Sb—Zn , Sb—Te , Cu—Sn и др. изотермы магнитной восприимчивости имеют более (Bi—Te) или менее (Pb—Te) явно выраженный минимум при концентрации, соответствующей интерметаллиду, причем по отклонению минимума от аддитивной прямой можно судить о степени диссоциации комплексов. Эти выводы подтверждены Н. А. Ватолиным и О. А. Есиным [109] на примере системы Pd—Sb , а также на примере амальгам. Известны единичные измерения плотности [105, 110] расплавов системы этого типа Zn—Sb , Mg—Pb , Fe—Si , Ni—Si , в которых показано, что при химическом взаимодействии образование раствора сопровождается значительной компрессией. Еще Н. С. Курнаков отмечал, что в системах с химическим взаимодействием изменение вязкости может достигать нескольких порядков [102]. Действительно, резкое изменение вязкости отмечено при образовании антимонидов, силицидов [60, 111] и других соединений.

Поверхностное натяжение расплавов интерметаллидов изучено В. Н. Еременко с сотрудниками [112], а также Х. А. Ибрагимовым [67]. На основании этих работ можно утверждать, что при наличии химического взаимодействия в расплавах поверхностное натяжение возрастает, т. е. изотермы поверхностного натяжения изменяются симбатно изотермам вязкости.

Известно также, что сплавы с химическим взаимодействием образуются с выделением тепла, однако связь между теплотой смешения и структурой раствора, в основном применительно к металлам на основе тугоплавких элементов, не изучена. Приведенное выше перечисление известных экспериментальных фактов позволяет прийти к выводу, что в тех случаях, когда в твердом состоянии между компонентами имеет место сильное химическое взаимодействие, сопровождающееся образованием устойчивых химических соединений, в жидком состоянии это взаимодействие проявляется в значительной степени; однако объем экспериментальной информации о свойствах сплавов железа и его аналогов в жидком состоянии все еще недостаточен для суждения об их структуре, в связи с чем основные задачи изучения строения расплавов с химическим взаимодействием могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) установление характера концентрационной зависимости структурно-чувствительных свойств;
- 2) исследование термической устойчивости наследственной структуры ближнего порядка.

Концентрационная зависимость структурно-чувствительных свойств

Объектом исследования служили сплавы системы Fe—Si, Ni—Si, Ni—Sn и Ni—Al. С помощью описанных выше методик была измерена концентрационная и температурная зависимость вязкости, электропроводности, плотности, теплот смешения и магнитной восприимчивости расплавов упомянутых систем. Во всех случаях использовали компоненты высокой степени чистоты.

Измерения вязкости и электропроводности жидких сплавов систем Ni—Si и Ni—Sn

Этот вопрос подробно рассмотрен нами ранее [113]. Здесь же перечислим лишь основные результаты. Как видно из рис. 39, на изотермах вязкости расплавов системы Ni—Sn отчетливо проявляется максимум, соответствующий по составу соединению Ni_3Sn . С повышением температуры этот максимум сглаживается и при $1550\text{--}1600^\circ\text{C}$ почти исчезает, т. е. в интервале от температуры плавления до 1550°C в сплаве существуют динамические устойчивые образования, отвечающие по составу Ni_3Sn , а при более высокой температуре они диссоциируют. Следует отметить, что минимум электропроводности проявляется не на ординате соединения, а он несколько смещен в сторону олова. Возможно, что это обстоятель-

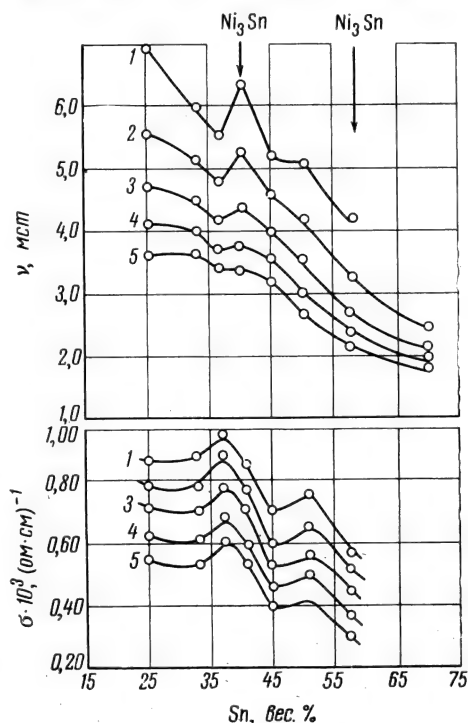


Рис. 39. Изотермы кинематической вязкости и электропроводности жидких сплавов никеля с оловом

1 — 1250°C ; 2 — 1350°C ; 3 — 1450°C ;
4 — 1550°C ; 5 — 1650°C

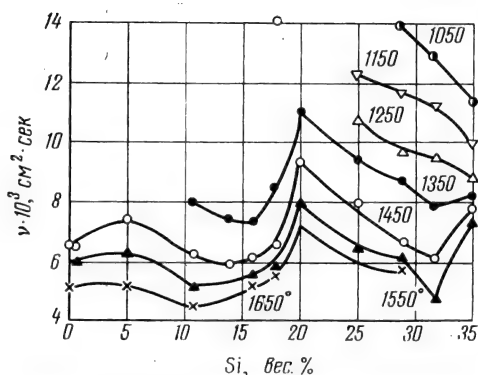


Рис. 40. Кинематическая вязкость жидких сплавов никеля с кремнием

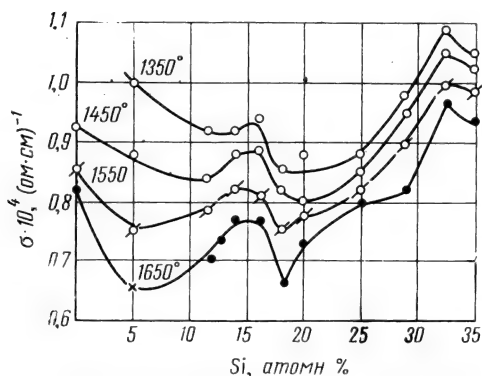


Рис. 41. Электропроводность жидких сплавов никеля с кремнием

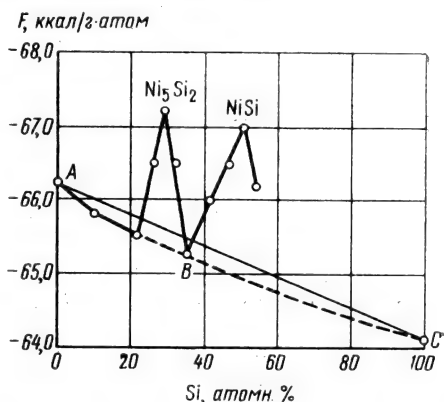
сплавов системы Ni—Si представлены на рисунках 40 и 41. Из рис. 40 видно, что на изотермах вязкости отчетливо проявляется максимум на ординате, соответствующей соединению Ni_2Si . Этому максимуму соответствует несколько смещенный в сторону никеля минимум электропроводности, причем с увеличением температуры упорядоченность, свойственная сплаву Ni_2Sn , влияет на проводимость, которая резко уменьшается. По-видимому, проводимость падает как вследствие уменьшения числа носителей тока при образовании соединения, так и за счет увеличения рассеяния электронной волны на тепловых колебаниях. Пологий максимум вязкости и соответствующий ему минимум электропроводности отмечаются и при 5 вес. % кремния. Возможно, что в расплава этого состава образуется упорядоченная структура, не связанная с на-

ство объясняется особенностями электронного строения никеля, имеющего незаполненную $3d$ оболочку. Второе соединение Ni_3Sn_2 неустойчиво и сразу же после плавления распадается, во всяком случае, его присутствие не сказывается на величине вязкости. О том, что соединение Ni_3Sn_2 должно быть более устойчивым, чем Ni_3Sn , свидетельствует также наличие пологого максимума на линии ликвидуса.

Силы связи в этом соединении также слабее, чем в Ni_3Sn . Несмотря на то что группировки типа Ni_3Sn_2 распадаются при высоких температурах, все же в жидкости сохраняется тенденция к взаимодействию. Максимум энергии активации вязкого течения приходится на ординаты химических соединений, т. е. вязкое течение в этих расплавах затруднено, что может быть следствием участия в переносе импульса движения не отдельных комплексов, а их агрегатов. Результаты измерений вязкости и электропроводности

личием таковой в твердом состоянии. Интересно отметить, что согласно [15], где изучалась растворимость кислорода в сплавах никеля с кремнием, минимальная растворимость отмечена именно при 3—6% Si. Дополнительные сведения о строении сплавов никеля с кремнием можно получить из концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения. Последнюю определяли по углу наклона прямой в координатах $\lg \nu$ — обратная температура. Энергия активации химических соединений не изменяется в процессе нагрева в отличие от соответствующей величины для эвтектических сплавов, в которых одним из компонентов является

Рис. 42. Концентрационная зависимость свободной энергии активации вязкого течения сплавов никеля с кремнием



химическое соединение. Эти результаты можно трактовать как одно из доказательств устойчивости при значительных перегревах структуры ближнего порядка химических соединений. Подробнее это будет рассмотрено ниже.

Максимум энергии активации отмечен на ординатах, соответствующих тем концентрациям раствора, где имеется наибольшая степень упорядоченности, а именно, при концентрации, соответствующей соединениям Ni_3Si , Ni_5Si_2 , $NiSi$, а также раствору с 5,0% Si. По-видимому, максимум на изотермах вязкости связан с меньшей степенью перегрева соединения Ni_2Si ($T_{пл} \sim 1318^\circ C$) по сравнению с Ni_3Si и Ni_5Si_2 . То же явление имеет место в сплаве с 32,5 % Si, который соответствует моносилициду никеля. Присутствие моносилицида слабо влияет на вязкость и то лишь при низких температурах, при больших перегревах он не оказывает влияния, так как, вероятно, полностью диссоциирован, хотя энергия активации этого сплава имеет высокое значение. Как будет показано ниже, растворение кремния в никеле сопровождается значительным выделением тепла, т. е. в этих растворах должны иметь место отрицательные отклонения от закона Рауля.

Интересно сопоставить этот вывод с величиной избыточной свободной энергии активации вязкого течения, которая также характеризует отклонения от закона Рауля. Результаты расчетов для температуры 1450°С представлены на рис. 42. Следует отметить наличие почти прямолинейного участка на кривой *AB* до концентрации 34,4 атомн. % Si. Резкие изломы кривой соответствуют областям с сильным химическим взаимодействием (Ni_5Si_2 , NiSi) и свидетельствуют об изменении состава частиц, участвующих в переносе движения. В этих же областях должны иметь место наибольшие отклонения от законов идеальных растворов. По аналогии с термодинамическими величинами можно считать, что касательная к кривой *AC* соответствует «парциальной» величине изменения свободной энергии вязкого течения, отражающей вклад каждого компонента в вязкое течение. Отсюда следует, что до эвтектического состава (21,4 атомн. % Si) раствор близок к идеальному, но дальнейшее увеличение содержания кремния вызывает отклонения от идеальности и изменяет состав частиц, участвующих в вязком течении, при этом резко уменьшается доля никеля и возрастает доля кремнийсодержащих частиц.

Вязкость жидких сплавов системы Ni — Al

Изучение концентрационной зависимости вязкости жидких сплавов никеля с алюминием представляет интерес как пример системы с особо сильным химическим взаимодействием, а также в связи с практической важностью этих сплавов, составляющих основу многих жаропрочных материалов, тем более что химическое взаимодействие в жидком растворе является указанием и на сильную связь в твердых растворах, позволяющую судить о форме присутствия легирующего компонента. Для приготовления образцов были использованы материалы с чистотой порядка 99,9%, которые сплавлялись в вакуумной индукционной печи при давлении порядка 10^{-4} мм рт. ст. Вязкость определяли в описанном ранее вискозиметре в атмосфере очищенного гелия, пропущенного через активированный уголь при температуре кипения жидкого азота. Расчет проводили по методу Швидковского. Полученные результаты представлены на рис. 43. Температурная зависимость вязкости в исследованной системе незначительна, поэтому можно считать, что представленная на рис. 43 кривая относится к температуре 1600—1700°С. Обращают на себя внимание сингулярный максимум над алюминидом никеля (NiAl) и отсутствие влияния на вязкость соединения Ni_3Al , образующегося по перитектической реакции. Наличие сингулярного максимума на кривой вязкости свидетельствует о сохранении в жидком состоянии структуры ближнего порядка, свойственной соединению NiAl . Судя по величине максимума на кривой кинематической вязкости, алюми-

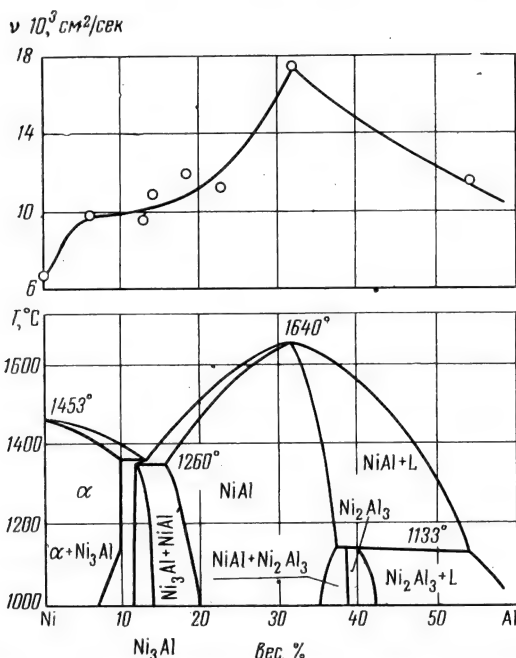


Рис. 43. Кинематическая вязкость жидких сплавов системы алюминий — никель при 1600—1700° С

нид никеля в исследованном диапазоне температур диссоциирует незначительно. По-видимому, химическое взаимодействие в сплавах, отвечающих алюминиду никеля, столь велико, что позволяет говорить об образовании устойчивых группировок. Напротив, соединение Ni_3Al не оказывает влияния на вязкость расплава, что можно объяснить большим температурным интервалом между ликвидусом и солидусом, вследствие чего при образовании гомогенного жидкого раствора наследственная структура твердой фазы не сохраняется. Интересно отметить, что наши данные подтверждают результаты, полученные В. Н. Еременко при измерении поверхностного натяжения [112]. Исключение составляет лишь вывод о частичной диссоциации алюминида никеля в расплаве. По-видимому, правильнее считать, что алюминид никеля относится к исключительно прочным соединениям, степень диссоциации которых в исследованном диапазоне температур ничтожна. С целью изучения термической устойчивости алюминида никеля в расплаве была проведена серия опытов на установке для бестигельной плавки во взвешенном состоянии с последующей закалкой в медный кокиль. Образцы представляли собой полуку никелевую ампулу с завинчивающейся крышкой, внутрь которой запрессовывалось

стехиометрическое количество алюминия. Алюминий расплавлялся за счет нагрева никелевой ампулы в магнитном поле, затем в момент расплавления никеля происходила бурная реакция соединения алюминия с никелем, сопровождающаяся резким увеличением температуры (на 300—400°).

Протекание реакции облегчалось также перемешиванием металла в магнитном поле. Поскольку момент расплавления и образования алюминида четко фиксировался яркой вспышкой, отсчет продолжительности выдержки не составлял труда, тем более что закалка производилась мгновенно при выключении нагрузки. Как показали исследования структуры и измерение микротвердости, образцы не отличались друг от друга при изменении продолжительности выдержки от 2 сек. до 10 мин. По-видимому, алюминид никеля образуется мгновенно в отличие от антимонидов, кинетика образования которых изучена в [114].

Магнитная восприимчивость расплавов силицидов железа и никеля

Дополнительные сведения о строении жидких сплавов никеля и железа с кремнием были получены с помощью магнитного анализа, методика применения которого описана выше. Результаты измерений сплавов системы никель — кремний представлены на рис. 44 в виде изотерм для 1450° С. Другие изотермы имеют аналогичный характер. Магнитный анализ подтверждает в основном результаты, полученные при измерении вязкости и электропроводности, причем переломы на кривой магнитной восприимчивости соответствуют ординатам химических соединений. В случае системы Ni—Si чувствительность магнитных измерений ниже, чем для сплавов железа вследствие более низких абсолютных значений восприимчивости.

Магнитная восприимчивость жидких сплавов системы железо — кремний измерялась по аналогичной методике. Результаты измерений при 1600° С представлены на рис. 45 [115]. Сплавы, предназначенные для исследования, предварительно выплавлялись в вакуумной дуговой печи и переплавлялись в магнитной установке. Каждое измерение повторяли три раза. Из рис. 45 видно, что на изотерме проявляется ряд минимумов, соответствующих по составу химическим соединениям. Если даже провести кривую по усредненным значениям восприимчивости, то и в этом случае можно отметить изменение темпа кривой в районе моносилицида. Последующие измерения магнитной восприимчивости сплавов той же системы [116] подтвердили наши первоначальные результаты так же, как и измерение вязкости, проводившееся одновременно с измерением электропроводности [111]. Возможность существования в расплаве группировки типа FeSi подтверждается также и измерением других

характеристик расплавов железа и кремния: например, значение э. д. с. в системе железо — кремний — углерод резко изменяется при 32,5% Si [117]; при определении поверхностного натяжения в системе железо — кремний [118] и межфазного натяжения на границе FeSi — шлак [119] обнаружена экстремальная точка, отвечающая сплаву, содержащему 34% Si. Соединение FeSi, очевидно, настолько прочно, что его присутствие было обнаружено даже при сравнительно грубых измерениях, в результате которых присутствие других структурных образований в расплавах железо — кремний не установлено.

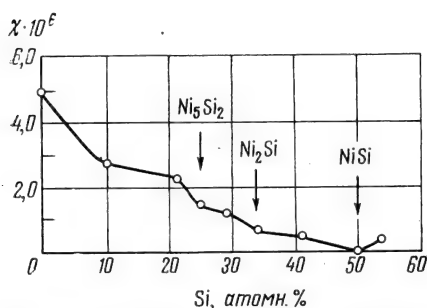


Рис. 44. Изотерма магнитной восприимчивости жидких сплавов никеля с кремнием при 1450°

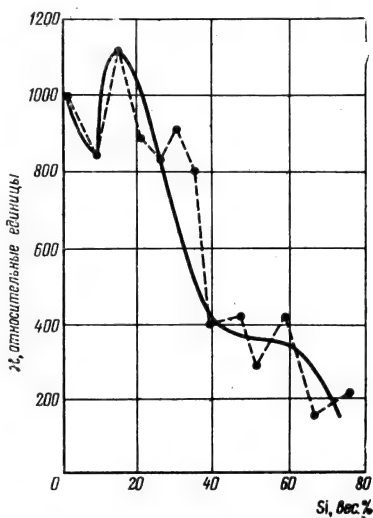


Рис. 45. Изотерма магнитной восприимчивости расплавов железо — кремний

Эти результаты дают основание полагать, что в жидких сплавах системы железо — кремний сохраняется наследственная структура ближнего порядка, свойственная твердым фазам, причем, по-видимому, наиболее устойчивым является моносилицид железа.

Теплота смешения и плотность расплавов систем Fe — Si и Ni — Si

1. Система железо — кремний. Измерение теплоты смешения жидких силицидов железа было объектом нескольких экспериментальных исследований [110, 124—126]. Результаты наиболее надежных определений представлены на рис. 46, из которого видно, что данные о теплотах смешения железа и кремния разноречивы не только по абсолютной величине, но и по положению максимума на кривой концентрационной зависимости интегральной теплоты смешения. Наши результаты изучения концентрационной зависимости теплоты смешения железа и кремния при

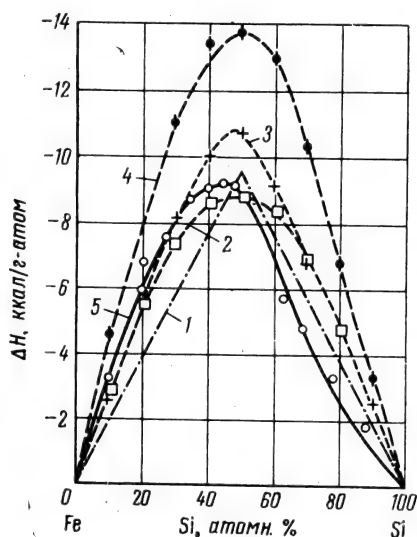


Рис. 46. Концентрационная зависимость теплоты смешения железа с кремнием

1 — 25° С по Керберу и Ольсену; 2 — 1600° по Керберу и Ольсену; 3 — 1525° по Гертману и Гельду; 4 — 1600° по Сюй-Цзен-цзи; 5 — наши данные при 1600°

1600° С представлены на рис. 46 с кривой 5, а также данными, приведенными далее.

Измерения выполнены по описанной выше методике в изотермическом калориметре. Максимальная интегральная теплота смешения, равная 9,2 ккал/г-атом, обнаружена при концентрации кремния в расплаве, равной 45 атомн. %. По нашим дан-

ным, первая теплота растворения жидкого кремния в железе составляет 32 ккал/г-атом, а первая теплота растворения железа в жидком кремнии 9,5 ккал/г-атом. Как видно из рис. 46, наши данные хорошо согласуются с литературными вплоть до максимальных значений теплоты смешения. Отличие наших данных от результатов предшествующих исследований заключается в наличии вогнутого

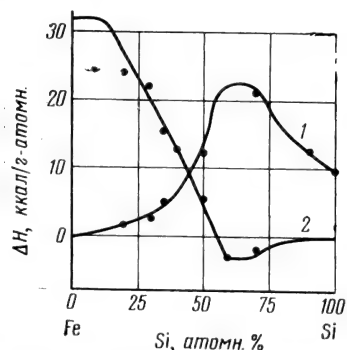


Рис. 47. Парциальные молярные теплоты смешения жидких железа (1) и кремния (2) при 1600°

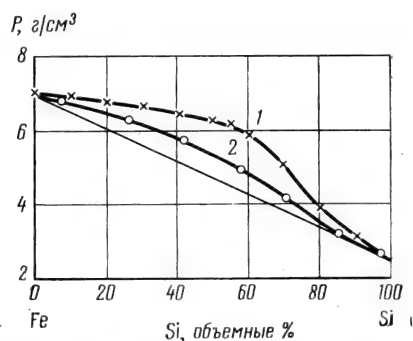


Рис. 48. Плотность жидких сплавов системы железо — кремний

1 — по Гертману и Гельду; 2 — данные авторов при 1560° С

участка в сплавах, богатых кремнием. Можно полагать, что наши результаты точнее, так как эксперименты проводились в инертной атмосфере, исключающей возможность окисления и появления дополнительного источника тепловыделения, в то время как в [125,

126] использовалось железо с высоким содержанием кислорода, в связи с чем могли иметь место дополнительное тепловыделение и смещение максимума на кривой интегральной теплоты смешения. Графическая обработка экспериментальных данных позволила получить концентрационную зависимость парциальных теплот смешения компонентов (рис. 47). Из рис. 47 следует, что вплоть до концентрации кремния в расплаве в 10—15% парциальные молярные теплоты в системе железо—кремний мало меняются с составом.

С помощью описанной выше методики измерена также концентрационная зависимость плотности расплавов Fe—Si при 1560° С. Температурная зависимость плотности в рассматриваемой системе выражена слабо, во всяком случае до 1700° С. Как следует из рис. 48, образование растворов железа и кремния характеризуется значительной компрессией, что отмечалось и ранее [110], однако по абсолютной величине плотности расхождения для эквимольного состава достигают 14%. Отметим, что завышение значений плотности вообще характерно для метода гидростатического взвешивания.

Максимальное относительное изменение объема отмечается для сплава, соответствующего примерно 45 атомн. % кремния. Таким образом, независимый метод измерения структурно-чувствительного свойства, каким является плотность, подтверждает справедливость термодимических измерений.

Система Ni—Si характеризуется еще более сильным химическим взаимодействием, чем рассмотренная ранее система Fe—Si. Исследования, посвященные рассматриваемой системе, немногочисленны [113, 127—130].

Теплота смешения. В работе [127] определена концентрационная зависимость теплоты смешения кремния в жидком никеле, однако использованная в [127] методика не могла обеспечить получение точных данных. Более точно теплота смешения измерена позднее в работе [128], согласно которой первая теплота растворения кремния в жидком никеле составляет 44 ккал/г-атом, а первая теплота растворения жидкого никеля в кремнии 32,0 ккал/г-атом. Максимальная теплота смешения составляет $\Delta H^{\max} = 15,5 \pm 1,5$ ккал/г-атом и отмечена для сплава, содержащего 42 атомн. % кремния.

Плотность. В работе [129] приведены краткие сведения о плотности жидких сплавов никеля с кремнием при температуре 1500° С. При этом показано, что плотность жидкого никеля близка к 8,05 г/см³. Максимум на кривой концентрационной зависимости относительного объема (рассчитан по данным, приведенным в [128]) не соответствует максимальной теплоте смешения. Причиной, вызывающей отклонения, может быть наличие водородной атмосферы в опытах [128]. Действительно, в работе [130] отмечено влияние водорода на активность кремния в жидком чугуна. В [131] изучена активность кремния в расплавах Ni—Si и показано наличие сильных отрицательных отклонений от идеальности.

Полученные нами данные по теплотам смешения жидких никеля и кремния при разных температурах приведены ниже.

При 1470° С

Si, атомн. %	8,0	15,5	21,0	29,5	35,5	41,0	46,5	51,5
ΔH , ккал/г-атом . .	3,19	6,47	9,5	11,42	12,9	13,14	12,8	12,5

При 1587° С

Si, атомн. %	10,0	18,0	25,7	32,5	37,2	42,0	46,0	50,0	54,0
ΔH , ккал/г-атом . .	4,05	7,43	10	11,65	12,45	12,85	13,4	12,9	11,85

При 1680° С

Si, атомн. %	9,5	17,5	24,0	31,0	36,5	41,5	45,7	49,0	52,5	55,5
ΔH , ккал/г-атом . .	4,4	7,6	10,34	12,4	13,4	13,6	13	12,5	11,9	11,7

Согласно нашим измерениям, максимальная величина теплоты смешения жидких никеля и кремния составляет 13,3 ккал/г-атом. Эта максимальная величина соответствует 42 атомн.% Si.

В пределах ошибки опыта наши данные по теплотам смешения жидких никеля и кремния, измеренные при разных температурах, почти не отличаются друг от друга. Другими словами, в пределах от 1470 до 1680° С величина взаимодействия между никелем и кремнием практически не изменяется. Первые теплоты растворения кремния и никеля составляют $\Delta \bar{H}_{\text{Si}}^{\infty} = -43$ ккал/г-атом, $\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}^{\infty} = -10,5$ ккал/г-атом. Эти величины могут быть определены графически по кривой концентрационной зависимости интегральной теплоты смешения. В пределах от 0 до 15 атомн.% Si зависимость интегральной теплоты смешения от состава имеет почти линейный характер. Парциальные молярные теплоты растворения никеля и кремния друг в друге определены графическим методом. Ход кривой ΔH — состав в области 70—100 атомн. % Si определен интерполяцией по собственным и литературным данным [127]. Поэтому нужно с осторожностью интерпретировать данные для этой области составов. Зависимость плотности жидких сплавов никель — кремний от состава, полученная нами при 1500° С, показана ниже.

Плотность жидкого кремния, полученная нами, составляет 2,5 г/см³, а для жидкого никеля — 7,68 г/см³. Плотность жидких сплавов, полученная экспериментальным путем во всем интервале концентрации, заметно больше величин, рассчитанных по правилу аддитивности.

Si, объемн. %	0,0	15,5	26,0	40,0	53,0	67,5	80,0	90,0	100
d , г/см ³	7,68	7,41	7,09	6,44	5,87	4,65	3,68	2,96	2,5

Наши данные согласуются с [129] как по абсолютной величине плотности жидкого кремния, так и по характеру концентрационной зависимости плотности.

Величина, полученная нами для плотности жидкого никеля, удовлетворительно согласуется с величинами, полученными ранее при измерениях другим методом (см. выше).

Ниже показано относительное изменение объема при смешении жидких никеля и кремния.

Si, атомн. % . .	10	20	30	40	50	60	70	80
ΔV , %								
по нашим данным.	6,4	10,6	13,6	15,6	14,1	9,8	4,8	1,9
по данным [129].	7,7	13,3	17,3	19,0	19,7	20,0	15,4	9,5

Как видно из этих данных, максимум компрессии соответствует и максимальной величине теплоты смешения. Напротив, изотерма ΔV — состав, построенная по данным работы [129], имеет максимум при концентрации, отличной от максимума изотермы теплоты смешения. Часть кривой $\Delta H_{\text{Ni-Si}}$ — состав в области сплавов, богатых кремнием, как уже указывалось, была получена экстраполяцией, в то время как плотность во всем интервале концентраций определяли экспериментально. Сопоставление изотермы плотности с кривой изменения теплоты смешения показывает полное соответствие характера кривых.

Для описания концентрационной зависимости теплот смешения в системах Fe — Si и Ni — Si подобрать удовлетворительные уравнения оказалось затруднительным главным образом в связи с тем, что концентрационные зависимости теплоты смешения и компрессии в рассматриваемых системах несимметричны. Отметим, что максимум на кривых ΔH — состав и ΔV — состав смещен в сторону компонента с большим ионным радиусом так же, как и в других системах, известных из литературы [132].

Наличие энергетической асимметрии и асимметрии кривых изменений объема при образовании раствора показывает, что к исследованным системам неприменимы ни теория регулярных растворов, ни тем более теория идеальных растворов.

Целесообразно сопоставить экспериментальные значения теплот смешения с расчетными, найденными с помощью квазихимической теории. Как известно, квазихимическая теория оперирует с моделью раствора, в которой предполагается наличие упорядочения по крайней мере в пределах первых координационных сфер. Пользуясь приведенной выше формулой [17], мы рассчитали величину координационного числа, при котором имеет место наиболее близкое соответствие между экспериментальными и расчетными величинами. Согласно [17], $Q_{121} = \Delta \bar{H}_2^\infty$; $Q_{122} = \Delta \bar{H}_1^\infty$.

Из рис. 49 могут быть получены следующие данные:

Система	Fe — Si	Ni — Si
Q_{121} , ккал/г-атом . .	—32,0	—43,5
Q_{122} , ккал/г-атом . .	—9,5	—10,5

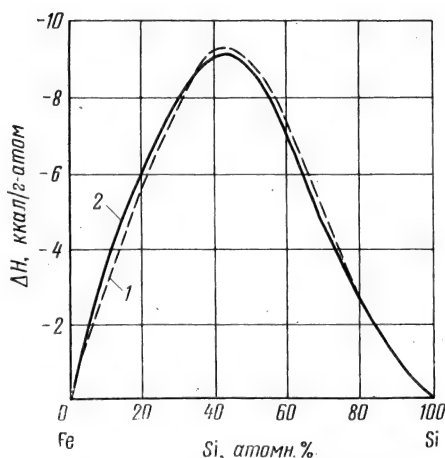


Рис. 49. Сравнение расчетных (1) и экспериментальных величин (2) теплоты смешения для жидких сплавов системы железо — кремний

максимум при 45 атомн.% компонента 1, в то время как фактически положение максимума изменяется в зависимости от характера межчастичного взаимодействия. Согласно расчетам координационное число в расплавах силицидов равно единице, что противоречит основному положению теории, постулирующей образование комплексов AB_2 . Более правдоподобное значение координационного числа можно получить, применяя уравнение Кубашевского, методика пользования которым описана выше. Для кремния принято в соответствии с [106], что $Z_{Si} = 8$, $Z_{Ni} = 12$, так как только в этом случае наблюдается полное соответствие кривых концентрационных зависимостей молярного объема и координационного числа.

Заканчивая обсуждение концентрационной зависимости теплот смешения и плотности в расплавах с сильным химическим взаимодействием, необходимо отметить следующие их особенности: 1) абсолютная величина теплового эффекта и компрессии приближается к значениям, характерным для химических реакций (ΔH до 13,3 ккал/г-атом и $\Delta V = -16\%$); 2) температурная зависимость теплоты смешения выражена слабо; 3) модельные представления квазихимической теории, предусматривающие образование группировок типа A_2B , недостаточны для описания строения расплавов силицидов. Эти данные и измерения вязкости, магнитной восприимчивости и электропроводности расплавов силицидов позволяют утверждать, что характерной особенностью строения сплавов с химическим взаимодействием в жидком состо-

Величины Q_{122} и Q_{122} приняты постоянными, так как, по нашим данным, изменение температуры почти не сказывается на величине ΔH . Как видно из рис. 49, где представлены результаты расчетов по усложненной квазихимической теории, наилучшее согласие между опытом и расчетом имеет место для системы Fe—Si. В других случаях, в том числе и для системы Ni—Si, теория дает заниженные значения ΔH по абсолютной величине. Кроме того, положение максимума на расчетной изотерме не совпадает с экспериментом. Так, например, расчетные кривые концентрационной зависимости ΔH для всех изученных систем имеют

янии является наличие упорядоченных перманентно существующих группировок, сохраняющих наследственную структуру соответствующей твердой фазы.

Термическая устойчивость наследственной структуры ближнего порядка

Для суждения о термической устойчивости структуры ближнего порядка целесообразно воспользоваться измерениями температурной зависимости магнитной восприимчивости, так как на результаты измерения вязкости может накладываться влияние взвешенных примесей, постепенно переходящих в раствор. В этом отношении показательно выполненное нами ранее [133] исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости антимолибдов. Известно, что линии ликвидуса в упомянутых системах имеют сингулярный максимум, что свидетельствует об устойчивости этих соединений при плавлении. Кривые температурной зависимости электропроводности и плотности их в жидком состоянии имеют плавный ход [60]. При исследовании температурной зависимости вязкости было обнаружено отклонение регулярного хода кривых при определенном перегреве, что связывали с началом заметной диссоциации соединений в жидком состоянии. Эти явления, очевидно, связаны с соответствующими изменениями состояния электронов в расплавах. В связи с этим детальное исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости в жидком состоянии представляет несомненный интерес.

В качестве исходных материалов были использованы заранее синтезированные и очищенные методами зонной перекристаллизации и вытягивания соединения. Методика измерений описана выше. Результаты измерений позволяют судить о термической устойчивости наследственной структуры ближнего порядка в системах с химическим взаимодействием. На кривых зависимости магнитной восприимчивости от температуры (рис. 50) можно наметить четыре участка. Вначале при нагреве расплавов от температуры плавления магнитная восприимчивость растет и достигает максимума, а затем падает. При дальнейшем нагревании магнитная восприимчивость вновь растет, снова достигает максимума и снова падает. При сопоставлении полученных данных с результатами исследований температурной зависимости вязкости и свободной энергии активации вязкого течения [60] антимолибдов алюминия, галлия и индия обращает на себя внимание следующее.

1. Первый максимум (начиная от ∞ $t_{пл}$) на кривых зависимости магнитной восприимчивости от температуры для этих веществ довольно точно совпадает с минимумом на кривой температурной за-

висимости свободной энергии активации вязкого течения, наличие которого было связано с перестройкой структуры ближнего порядка, сопровождающейся соответствующим изменением числа атомов в первой координационной сфере [134].

2. Минимум на кривой магнитной восприимчивости при дальнейшем нагревании расплавов соединений соответствует примерно тем же температурам, для которых наблюдается отклонение от регулярного хода кривых температурной зависимости вязкости. Эти отклонения, по-видимому, связаны с началом заметной диссоциации химических соединений AlSb, GaSb и InSb в жидком состоянии [135].

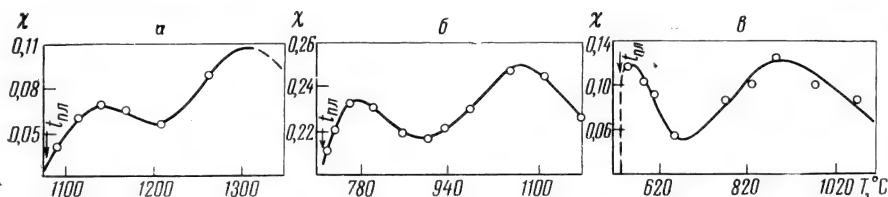


Рис. 50. Политермы магнитной восприимчивости антимонидов в относительных единицах

a — AlSb; б — CoSb; в — InSb

Таким образом, опираясь на результаты ранее выполненных работ [135], можно представить следующую вероятную картину поведения рассматриваемых соединений в жидком состоянии.

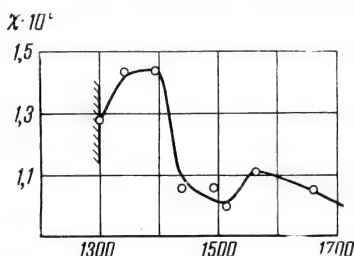
При температуре плавления расплавы соединений обладают примерно такой же структурой ближнего порядка, как и в твердом состоянии. С увеличением температуры координационное число увеличивается (этому соответствует рост магнитной восприимчивости расплавов соединений), приближаясь при некоторой температуре к плотной упаковке. Аналогичный вывод относительно изменений в жидком состоянии у элементов, обладающих рыхлой структурой в твердом состоянии, был сделан в работе [72] на основании электронографических исследований жидких пленок олова и висмута. Температуре, при которой достигается относительно плотная упаковка в жидкости, отвечает первый максимум на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости и минимум на кривых температурной зависимости свободной энергии активации вязкого течения [134]. При дальнейшем нагревании до определенного предела в расплавах соединений AlSb, GaSb, InSb не происходит никаких изменений, кроме тех, которые сопровождают нагрев любой жидкости (ослабление сил межмолекулярного взаимодействия, увеличение межмолекулярных расстояний, увеличение числа вакансий и т. д.). В этом температурном интервале в жидком состоянии химиче-

ское соединение относительно устойчиво. Об этом свидетельствует также наличие сингулярных экстремумов (минимум электропроводности и максимум вязкости) на изотермах состав — свойства, соответствующих этому температурному интервалу. На этом участке свойства меняются монотонно: магнитная восприимчивость и вязкость плавно уменьшаются, свободная энергия активации вязкого течения линейно возрастает. По достижении некоторой температуры, которая определяется индивидуальными свойствами соединения, последнее начинает интенсивно диссоциировать (этим температурам отвечают минимум на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости и отклонения от регулярного хода на кривых температурной зависимости вязкости [134]).

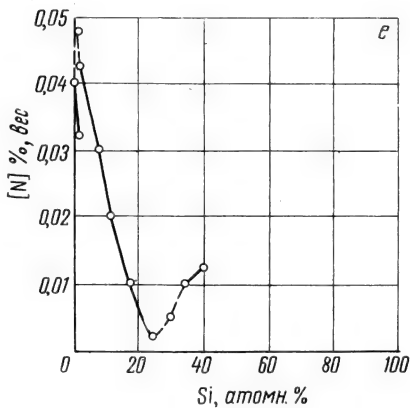
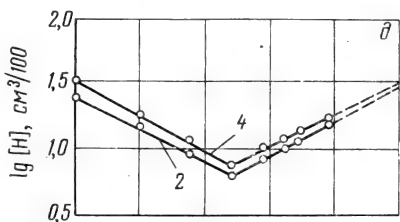
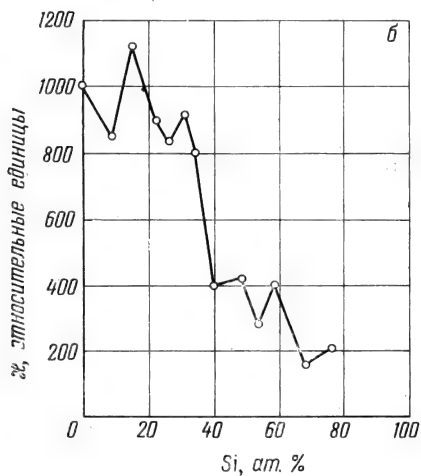
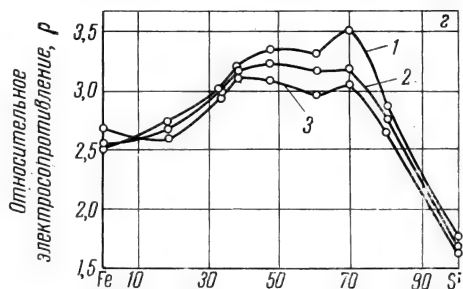
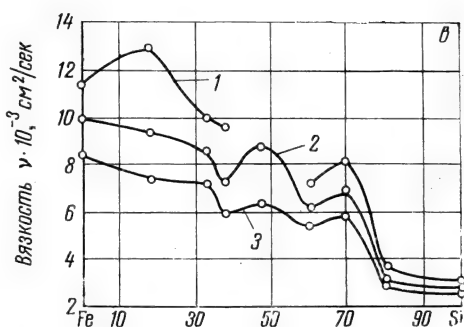
При дальнейшем нагреве степень диссоциации увеличивается и в связи с этим магнитная восприимчивость растет. По достижении каких-то определенных значительных степеней диссоциации температурный фактор оказывается преобладающим, в связи с чем магнитная восприимчивость вновь начинает падать.

Представляет интерес проверить высказанные выше соображения на примере силицидов никеля, так как существует мнение, что сохранение электронных соединений в жидком состоянии при столь высоких температурах маловероятно. С этой целью мы измерили магнитную восприимчивость силицидов никеля Ni_3Si , Ni_5Si_2 и Ni_2Si в широком диапазоне температур от температуры плавления ($1280 - 1320^\circ$) до 1700°C . Типичная политерма представлена на рис. 51. Форма и характер изотермы магнитной восприимчивости силицидов никеля аналогичны соответствующим кривым для антимонидов. Действительно, во всех случаях наблюдается увеличение магнитной восприимчивости после плавления, которое можно трактовать как результат возрастания плотности упаковки и координационного числа, что вызвано ослаблением

Рис. 51. Политермы магнитной восприимчивости силицида никеля Ni_3Sn в жидком состоянии



межатомного взаимодействия при одновременном увеличении амплитуды тепловых колебаний, соответствующих трансляционному перемещению атомов [136]. При дальнейшем нагревании, которое сопровождается уменьшением магнитной восприимчивости, в жидкости происходит дальнейшее ослабление межатомных связей, и межатомных расстояний, однако структура



ближнего порядка, свойственная данному силициду, сохраняется. Наконец, при достижении определенной для каждого соединения температуры начинается разупорядочение структуры. Такой температурой для всех трех соединений можно считать $1450\text{--}1500^\circ\text{C}$. Дальнейшее нагревание приводит к расстройству структуры ближнего порядка и превращает расплав в раствор с беспорядочным расположением атомов.

Итак, можно утверждать, что даже при высоких температурах в течение определенного для каждого соединения температурного интервала в расплаве сохраняется структура ближнего порядка, свойственная соответствующим твердым фазам.

Связь между строением раствора и его свойствами

Существование связи между строением и свойствами раствора вытекает из общих представлений физики конденсированных систем. Изложенные выше работы экспериментально подтвердили сохранение наследственной структуры ближнего порядка соединений даже при значительных перегревах, поэтому целесообразно сопоставить полученные выше выводы о структуре расплавов с результатами исследования растворимости газов, поскольку растворимость газов в металле также является структурно-чувствительным свойством.

На рис. 52 концентрационная зависимость ряда свойств расплавов системы Fe — Si сравнивается с ходом изотерм растворимости водорода [137] и азота [138]. Согласно [137], изотермы растворимости водорода при давлении 1 атм претерпевают излом при ординате моносилицида железа. По-видимому, вследствие появления в растворе этого состава группировок типа FeSi в нем может растворяться меньшее количество водорода, чем при других содержаниях кремния, когда химическое взаимодействие не столь значительно.

В другой работе [138], где исследована растворимость азота в сплавах системы Fe — Si, показано, что минимальная растворимость азота при 1600°C наблюдается в сплаве с 10—14 вес. % кремния, что соответствует области, где мы предполагаем на основании данных магнитного анализа сохранение наследственной структуры соединения Fe_3Si . В дальнейшем с увеличением содержания кремния растворимость азота возрастает так же, как

Рис. 52. Свойства жидких сплавов системы железо — кремний

а — диаграмма состояния; *б* — магнитная восприимчивость; *в* — кинематическая вязкость; *г* — относительная электропроводность; *д* — растворимость водорода; *е* — растворимость азота. 1 — 1725°C ; 2 — 1500 ; 3 — 1600 ; 4 — 1650

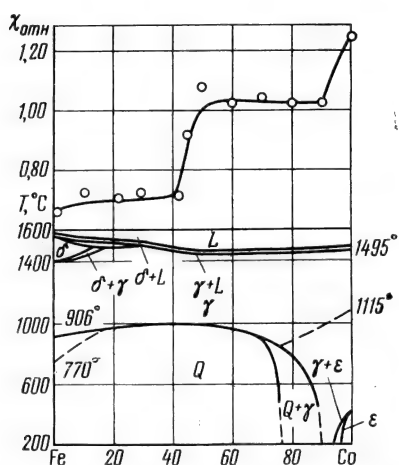


Рис. 53. Изотерма магнитной восприимчивости в расплавах системы никель — кобальт

и магнитная восприимчивость. Соответствующие изменения наблюдаются и для других структурно-чувствительных свойств.

Таким образом, имеется глубокая связь между структурой раствора и его химическими свойствами. Сопоставление всей совокупности имеющихся для системы Fe — Si данных подтверждает наш вывод о том, что наиболее устойчива наследственная структура ближнего порядка моносилицида железа, сохраняющаяся в расплаве до температур сталеварения. Отметим, что некоторые образования, наличие которых установлено при измерении структурно-чувствительных свойств (вязкости, электропроводности и маг-

нитной восприимчивости), не проявляются на изотерме активности, а появление других не связано с наследственной структурой. Так, например, выше было показано, что изотерма магнитной восприимчивости имеет минимум на ординате, соответствующей 5,0% Si. На диаграмме состояния эта концентрация соответствует области твердого раствора, в связи с чем уместно было усомниться в справедливости вывода о большей упорядоченности расплавов, содержащих 5% Si. В дальнейшем, в работе [139] было показано, что сплавам с 5—6 вес.% Si соответствует минимальная растворимость кислорода. Это дает основание предполагать, что при названных концентрациях образуется иная структура ближнего порядка, не связанная своим происхождением с твердым состоянием, но тем не менее устойчивая в расплаве даже при значительных перегревах, причем растворимость кислорода в расплаве с большей концентрацией комплексов FeSi уменьшается. Вторым примером протекания в жидкости процессов, не связанных с превращениями в твердых сплавах, является обнаруженный нами скачок магнитной восприимчивости в 50%-ном сплаве железа с кобальтом при 1600° С (рис. 53). Можно полагать, что в этой области концентраций происходит переход от растворов, имеющих структуру ближнего порядка типа δ -железа, к растворам со структурой кобальта. Интересно отметить, что и в твердых сплавах кобальта с железом при эквимоллярной концентрации по данным Эллиса [140] имеет место минимум электросопротивления даже при температурах, превышающих точку Курнакова. Структурные особенности эквимоллярного сплава железа с кобальтом

нашли свое отражение в работе Буша и Додда [141], в которой исследована растворимость водорода в жидких сплавах той же системы и показано наличие минимума растворимости в области эквимоллярных сплавов.

Подытоживая сказанное, можно сделать заключение о глубокой связи между структурой раствора и процессами растворения газов, что имеет важное практическое значение. В частности, можно утверждать, что применение ферросплавов, отвечающих по составу химическим соединениям, менее целесообразно, чем применение иных составов. С этой точки зрения растворение стенок трубок в жидкометаллических теплоносителях должно идти с наименьшей скоростью в том случае, если теплоноситель имеет состав, соответствующий химическому соединению, или если материал трубки представляет собой сплав на основе химического соединения.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ

Fe — C, Ni — C и Co — C

Связь между молекулярным строением твердой и жидкой фаз не является однозначной и строго определенной, так как тождество химических потенциалов — основное условие равновесия — не содержит каких-либо структурных ограничений. Тем не менее весь имеющийся ныне экспериментальный материал о свойствах металлических расплавов, в том числе и расплавов на основе железа, свидетельствует о сохранении в жидкости наследственной структуры ближнего порядка твердых химических соединений, поэтому форма линии ликвидуса и в сплавах железа с углеродом, несомненно, может дать сведения о составе микрогруппировок.

Заэвтектическая часть диаграммы железо — углерод представляет большой интерес не только для теории расплавов, но и для гораздо более широкой области. В частности, процессы графитизации могли бы быть объяснены с новых позиций, если действительно существуют карбиды, более богатые углеродом, чем цемент. Отметим, что до сих пор однозначно не выявлена природа даже наиболее простого карбида-цементита. А. А. Байков [2] предполагал, что цемент представляет собой предельно твердый раствор железа в алмазе («Муассанит») с широкой областью гомогенности, простирающейся от 6,67 до 100%. В последние годы А. Н. Розанов [3] провел работы, в которых на основании неоднородности микротвердости цементита утверждается, что его состав может изменяться от 4,5 до 6,67% C в температурном интервале от 721 до 1145°. Последующая проверка [4] не подтвердила эти результаты. Таким образом, приходится констатировать отсутствие как единства взглядов на строение диаграммы Fe — C, так и полной диаграммы системы от железа до графита, тем более что большинство исследований, на которых базируются существующие представления о строении заэвтектических сплавов системы железо — углерод, выполнены более 50 лет назад. Первое исследование растворимости графита в жидком железе выполнено Руффом и Гокке [5]. При этом максимум растворимости отмечен при составе, соответствующем соединению Fe_2C (~9,7 вес. % C),

кроме того, при 6,6% С (Fe_3C) наблюдался перелом на кривой ликвидуса (см. кривую 2, рис. 54).

Генеманн [6] выливал металл после изотермической выдержки в графитовом тигле в воду или в медный кокиль. Как видно из рис. 54 (кривая 1), его результаты отличаются от данных Руффа. В работе Руера [7], поставленной с целью проверки данных предшествующих исследований, расплавы с температурой плавления менее 1800°C , выплавленные в графитовых тиглях, выливались в медный кокиль, а сплавы, содержащие более 6,0%, охлаждались вместе с печью. Результаты этого исследования, показанные на рис. 54 (кривая 3), находятся в хорошем согласии с данными Генеманна [6]. Наиболее полное исследование заэвтектической части диаграммы Fe — С выполнено Н. М. Витторфом [8] в 1910—1911 гг., который изучил сплавы, содержащие до 10% С, с температурой плавления до 2400°C . Техника эксперимента Витторфа заключалась в расплавлении железа в дуговой печи с графитовым подом с последующей закалкой проб, которые отбирались из расплава графитовой ложкой, температура измерялась оптическим пирометром. Изготовленные из закаленных проб шлифы изучались под микроскопом при увеличении 100. Методика Витторфа не могла обеспечить получение гомогенных сплавов вследствие эрозии электрода под действием дуги, неравномерного распределения температуры, а также несовершенства отбора проб. Попытка установления фазового состава только путем исследования микроструктуры при малом увеличении ($\times 100$) из-за отсутствия в то время надлежащей экспериментальной техники не могла привести к достоверным результатам. Тем не менее, несмотря на ограниченные возможности, Н. М. Витторф сделал ряд важных наблюдений и, в частности, экспериментально нашел линию предельной растворимости углерода в жидком железе, а также отметил, что цементит не имеет открытого максимума. В последующие годы диаграмма проверялась Чипманом с сотр. [9], который получил значительный разброс результатов для сплавов, содержащих более 6,6% С (рис. 55).

Из изложенного ясно, что для получения надежных сведений о заэвтектической части диаграммы состояния Fe — С необходи-

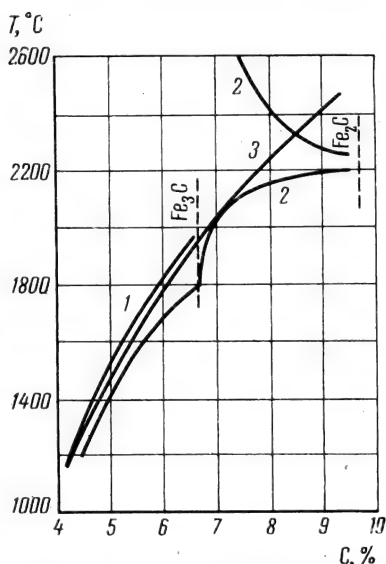


Рис. 54. Линии ликвидуса в системе Fe—C

1 — по [6]; 2 — по [5]; 3 — по [7]

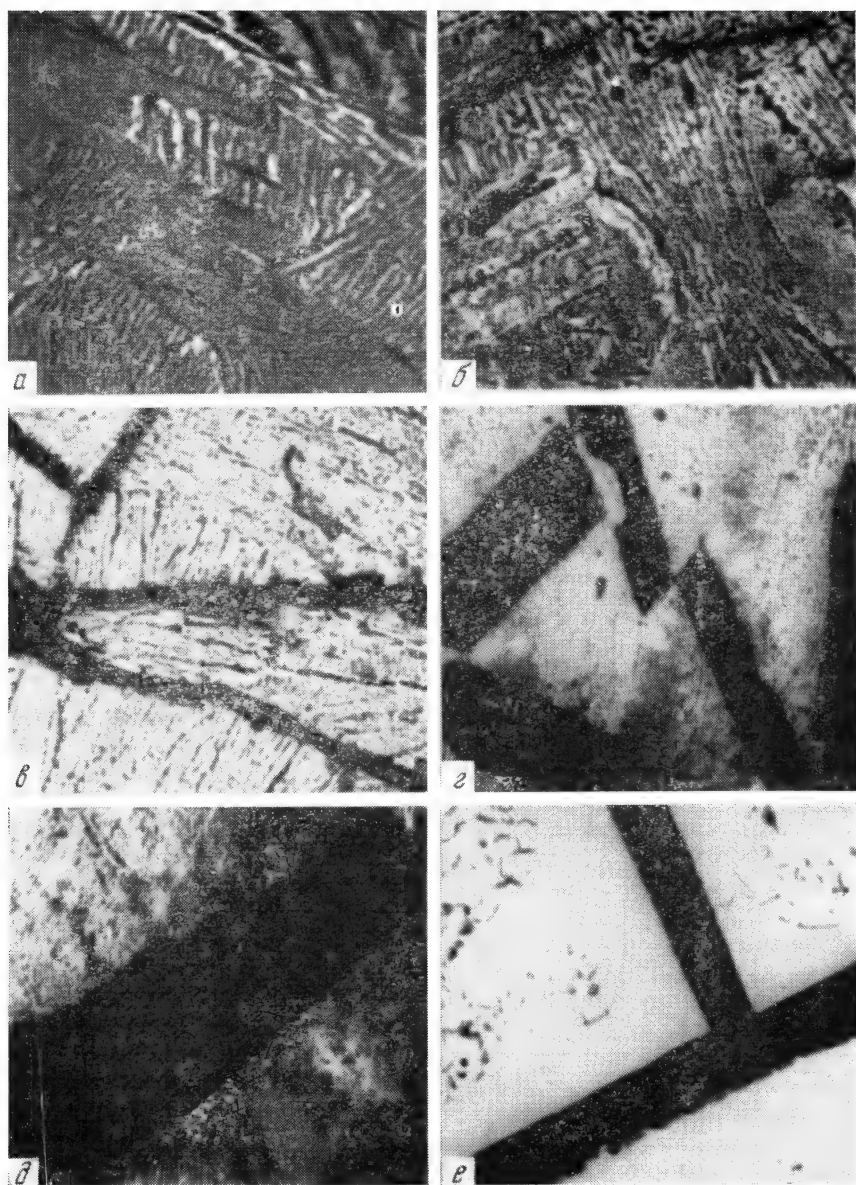


Рис. 55. Микроструктура сплавов, закаленных с 2400°C в воде, $\times 500$
 а — 4,2% С; б — 8,3; в — 9,0; г — 16,5; д — 26,5; е — 12,8, медленное охлаждение с 1500°C
 (нетравленный)

мо изучить ее с помощью современных методов исследования, в частности, целесообразно применить бесконтактный высокотемпературный термический анализ [10] в сочетании с традиционными методами построения диаграмм состояния (металлография, рентгеноструктурный и химический анализы). Надежность полученной информации несомненно возрастет, если диаграмма состояния системы железо — углерод будет сопоставлена с диаграммами состояния других металлов триады с углеродом. Указанные причины послужили основанием для постановки серии экспериментов (совместно с В. К. Григоровичем и Н. А. Недумовым), в результате которых построены полные диаграммы систем железо — углерод, кобальт — углерод и никель — углерод.

§ 1. Система Fe—C

Методика исследования. Исследование проведено на сплавах следующего состава:

Номер . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C, % . . .	2,88	3,48	4,20	4,72	5,10	5,28	5,55	5,82	6,0	6,5	7,25	12,0

Предварительно в вакуумной индукционной печи в графитовых тиглях выплавлялась лигатура, содержащая ~ 7,0% C, которая сплавлялась с электролитическим железом на медном поду дуговой печи в атмосфере очищенного гелия, а полученные сплавы снова переплавлялись во взвешенном состоянии на установке для бестигельной плавки также в атмосфере очищенного гелия. Сплавы выдерживались в жидком состоянии при температуре порядка 2500° C (и более) в течение 5—10 мин. и закачивались в массивном медном кокиле. Перемешивание металла в высокочастотном поле, а также выдержка его в действительном жидком (жидкий металл в поле индуктора имеет форму капли), а не твердожидком состоянии (как в опытах Витторфа) позволяют получить однородный по составу сплав. Для определения предела растворимости графита в жидком железе использовали толстостенный графитовый тигель с плавающей крышкой, куда загружали слиточки электролитического железа (плавки второй серии). Размер тигля подбирался таким образом, чтобы зазор между ним и индуктором был минимальным. Температура измерялась оптическим пирометром, визированным на крышку, контактирующую с металлом. Для увеличения диапазона измеряемой температуры пирометр снабжался дополнительным фильтром. Пирометр предварительно градуировался до 1700° C по показаниям термопары. Полученная кривая экстраполировалась до более высоких температур. Опытами по кинетике растворения углерода в жидком железе показано (см. ниже), что предел растворимости достигается даже при 1700° C в течение минуты, поэтому время выдержки при

постоянной температуре ограничивалось 5 мин., после чего тигель сбрасывался в бак с водой. Закаленные сплавы, тщательно очищенные от графита, делили на несколько частей, из которых изготавливали образцы для металлографических исследований, термического и химического анализов. Содержание кислорода и азота в образцах, содержащих 12% С, составило 0,0020 и 0,0038% соответственно, а в образцах, содержащих 12,75% С, — 0,0028 и 0,0136% соответственно. Содержание углерода и температура изотермической выдержки в образцах второй серии приведены ниже:

Температура выдержки, °С	2100	2180	2250	2430	2360	2680	2400	2500	2340
С, вес. %	7,0	7,10	7,50	8,30	8,95	12,75	12,80	15,50	10,10

Для изучения фазового состава производилось микроструктурное исследование сплавов, закаленных из жидкого состояния, и сплавов, охлажденных с температуры 1400—1500° С со скоростью около 40° С в 1 мин. Шлифы представляли собой поперечное сечение стержня диаметром 6 мм (первая серия сплавов) или слитка диаметром 20 мм (вторая серия сплавов). При изготовлении шлифов принимались предосторожности для исключения выкрашивания графитовых выделений. Распределение графита изучалось на нетравленных шлифах, а строение основной металлической массы выявилось после травления 3%-ным раствором HNO_3 в этиловом спирте. Структуры исследовались при увеличениях 200, 500 и 1000. Для идентификации фаз было проведено измерение их микротвердости на приборе ПМТ-3 с нагрузками 1—200 Г. Прибор предварительно тарировали по эталону (каменная соль). С целью получения наиболее достоверных данных, микротвердость измерялась с максимальными нагрузками (100 и 200 Г), поскольку это не приводило к образованию трещин вокруг отпечатков на цементе и на эвтектике. Микротвердость графита измерялась с нагрузкой 1 Г, так как при больших нагрузках отпечатки не размещались в пределах графитовых выделений. Нагружение производилось плавно в течение 15 сек., выдержка под нагрузкой составляла 5 сек. Определение микротвердости карбидов, пластинчатого перлита и дендритных образований проводилось при нагрузках 10, 20 и 50 Г.

Температура фазовых переходов сплавов определялась на установке для высокотемпературного бесконтактного термического анализа с дифференциальным вольфрамовым термометром сопротивления [10]. Опыты проводились в атмосфере очищенного гелия при давлении 600 мм рт. ст., с образцами весом 1,2—1,8 Г. Установка до и после опытов калибровалась по температурам фазовых превращений чистого железа: по точке Кюри (768°), $\alpha \rightarrow \gamma$ превращению (910°), $\gamma - \delta$ превращению (1390°) и температуре плавления (1539°). Нагрев и охлаждение образцов произво-

дились со скоростью 40°C в 1 мин. Термограмма каждого сплава записывалась дважды и опыты повторялись с целью подтверждения полученных результатов. Первый нагрев образцов, закаленных с высоких температур из жидкого состояния, дал возможность определить температуры эвтектоидного и эвтектического превращений всех сплавов. Первое охлаждение и повторный нагрев до $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ с последующим охлаждением позволили определить температуры фазовых превращений для стабильной системы железо — графит.

Структура сплавов. Изучение микроструктуры сплавов первой серии, т. е. закаленных из жидкого состояния в холодную медную изложницу (скорость охлаждения не менее 200°C в 1 сек), дало следующие результаты: доэвтектоидные чугуны имели структуру, представляющую первичные дендриты аустенита, превратившегося в процессе охлаждения в весьма тонкопластинчатый перлит. С увеличением содержания углерода от 4,72 до 6,5% количество выделений первичного цементита возрастает, особенно у краев образцов, однако в середине образца появляются выделения первичного графита, которых при увеличении содержания углерода до 6,5% становится все больше (см. рис. 55). Количество первичного цементита соответственно уменьшается. В тонком слое у края образцов с 5,82 и 6,0% C имеются участки, состоящие почти полностью из кристалликов цементита, однако в середине этих образцов первичными выделениями являются все же графитные пластинки, что свидетельствует о влиянии скорости охлаждения.

Структура закаленных сплавов железа с 7,25 и 12,0% C представляет цементитную эвтектику с первичными выделениями графита в виде сравнительно мелких пластин, местами собранных в розетки. Никаких признаков выделений первичного цементита или других карбидов не обнаружено. В центре образцов наблюдаются отдельные участки графитной эвтектики. В сплаве с 12,0% C вблизи поверхности графитных пластин наблюдаются мелкие дендритные образования коричневатого-розового цвета, в которых различимы мартенситные иглы. Микроструктура тех же сплавов после медленного охлаждения (40°C в 1 мин.) с температуры $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ существенно иная (рис. 56). Доэвтектический сплав с 2,88% C представляет участки тонкопластинчатого перлита, образовавшиеся из аустенитных дендритов. Эти первичные выделения окружены цементитной эвтектикой, не содержащей выделений графита. Однако при повышении содержания углерода до 3,48% наблюдается переход от метастабильной системы к стабильной.

Основная масса образца представляет собой крупные колонии пластинчатого перлита с хорошо различимым пластинчатым строением, окруженные графитной эвтектикой, состоящей из перлита и мелких изогнутых выделений графита. В отдельных местах происходит частичное разделение эвтектики на графит и участки фер-

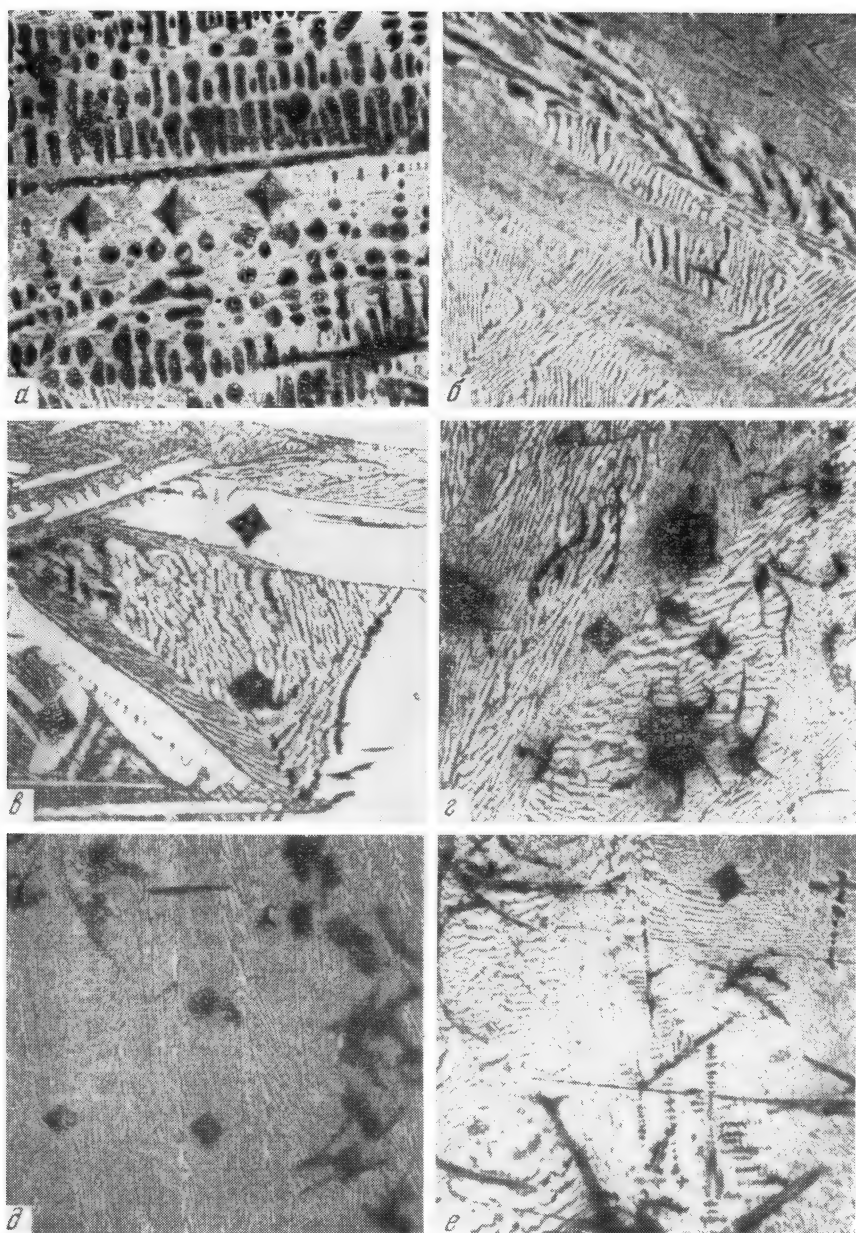


Рис. 56. Микроструктура тех же сплавов после медленного охлаждения с 1400—1450° С (скорость охлаждения 40° в 1 мин., травление 3%-ным HNO_3),
 ×500

а — 3,4% С; б — 4,30; в — 5,28; г — 5,82; д — 7,25; е — 12,0

рита. Микроструктура сплава с 4,2% С представляет графитную эвтектику, состоящую из пластинчатого перлита с мелкими выделениями графита в виде изогнутых пластин или розеток (рис. 56, з). В массе графитной эвтектики располагаются крупные пластины первичного графита, количество которых увеличивается с повышением содержания углерода. При росте графитовых пластин вокруг них образуются области расплава, обедненные по сравнению с эвтектическим составом углеродом и вследствие этого кинетического эффекта крупные графитовые пластины окружены не графитной эвтектикой, а пластинчатым перлитом. Выделений первичного цементита не обнаружено. В сплавах, содержащих 7,25 и 12,0% С, основную массу представляет пластинчатый перлит и крупные пластины первичного графита. Выделений первичного цементита или иных карбидов железа не обнаружено.

Микроструктура сплавов второй серии, выплавленных в графитовых тиглях и закаленных из жидкого состояния в воде, представлена на рис. 57. Основная масса всех закаленных сплавов, содержащих от 7,0 до 16,5% С, представляет цементитную эвтектику весьма тонкого строения с выделениями первичного графита преимущественно в виде прямых пластин крупного и среднего размеров, количество и размер которых возрастает с повышением содержания углерода. Выделений первичного цементита или иной карбидной фазы в этих случаях не обнаружено. Графитная эвтектика отсутствует. Микроструктура сплавов железа с 7,0—16,5 вес. % С после охлаждения из твердо-жидкого состояния (1400—1500°) со скоростью 40° С в 1 мин. представляет пластинчатый перлит с мелкими изогнутыми пластинками перлита (графитная эвтектика), в которой располагаются более крупные прямые или слегка искривленные по концам пластины первичного графита (см. рис. 55, е). Первичного цементита или каких-либо иных карбидов не обнаружено. В сплаве с 7,1% С наряду с графитной эвтектикой обнаружены участки цементитной эвтектики. Количество выделений первичного графита увеличивается с возрастанием содержания углерода от 7,0 до 16,5%.

Измерение микротвердости. Результаты измерений представлены в табл. 4.1. Как видно из этих данных, микротвердость структурных составляющих в закаленных сплавах с различным содержанием углерода постоянна. В цементите не обнаружено изменение микротвердости с изменением содержания углерода в сплаве. Постоянство величины микротвердости эвтектики в сплавах, лежащих по обе стороны от цементита, свидетельствует о том, что структура сплавов в обоих случаях идентична с той лишь разницей, что в зацементитных сплавах наряду с цементитной эвтектикой присутствуют избыточные выделения первичного графита. Пластинчатый перлит во всех сплавах с содержанием от 3,75 до 12,0% С имел микротвердость

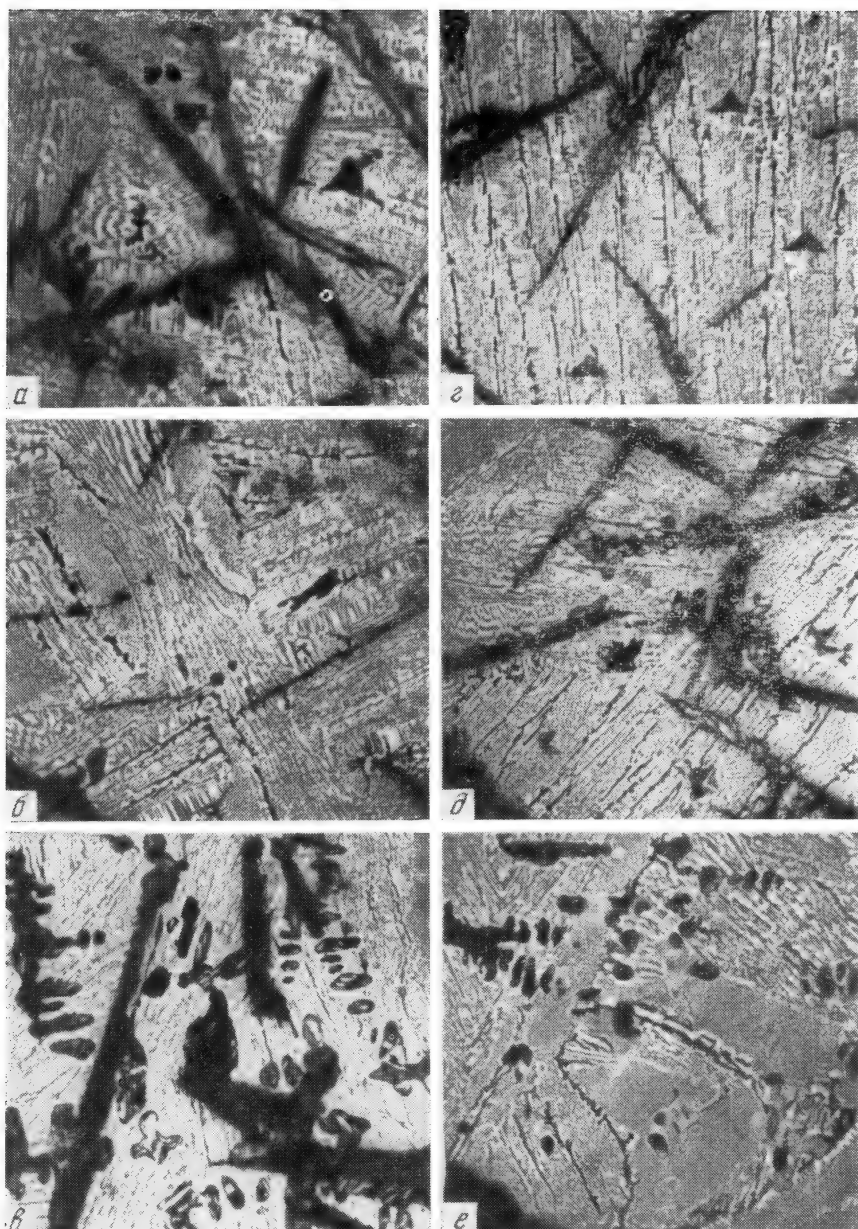


Рис. 57. Микроструктура заэвтектических сплавов, закаленных из жидкого состояния в воду (травление 3%-ным HNO_3), $\times 500$

a — 7,1% С; *б* — 8,3; *в* — 12,75; *г*, *д*, *е* — 16,5

Таблица 4.1

Результаты измерений микротвердости

Структурная составляющая	Содержание С в сплаве, вес. %	Микротвердость, кг/мм ²
Первичный цементит	4,7—6,5	925—1150
Ледебуритная эвтектика (за- калка в медном кокиле) . . .	4,7—12,0	750—880
Ледебуритная эвтектика (за- калка сплава в графитовом тигле в воде)	7,1—26,5	600—880
Графит	4,7—26,5	3—7

200—300 H_V (при нагрузке 200 Г), что соответствует микротвердости перлита в углеродистых сталях.

Термический анализ подтвердил результаты микроструктурного исследования.

Термограммы имели однотипный характер для всех сплавов, содержащих от 2,88 до 16,5% С (рис. 58). При нагреве закаленных сплавов при 720—730°С наблюдается отчетливый и одинаковый для всех сплавов пик, отвечающий поглощению тепла при эвтектоидном превращении, а при дальнейшем нагреве при 1140—1150°С имеет место второй, значительно больший по величине пик, отвечающий плавлению цементитной эвтектики. Перегибы на кривых, соответствующие линии ликвидуса, были значительно менее определенными. Однако по ним удалось подтвердить установленные ранее линии ликвидуса для доэвтектоидных сплавов с 2,88 и 3,5% С и начало растворения первичного цементита в заэвтектоидном сплаве с 4,75% С. Достаточно надежных данных для построения линии ликвидуса метастабильной системы Fe — Fe₃C в области заэвтектоидных сплавов получить не удалось. При охлаждении сплавов с температуры 1400—1500°С со скоростью 40°С в 1 мин. во всех случаях совершенно отчетливо наблюдался большой пик, соответствующий кристаллизации эвтектики, происшедшей, как правило, при 1110—1130°С, т. е. с небольшим переохлаждением. Столь же определенно выявлялся меньший пик, отвечающий тепловому эффекту эвтектоидного превращения. При скорости охлаждения 40°С в 1 мин. он появлялся при 630—650°С, т. е. с переохлаждением около 100°С.

В результате нагрева до твердо-жидкого состояния при термическом анализе из сплавов с высоким содержанием углерода (более 7%) выделяется некоторое количество графита, однако температуры эвтектического и эвтектоидного превращений при первом и втором нагревах для всех случаев практически совпадают, т. е.

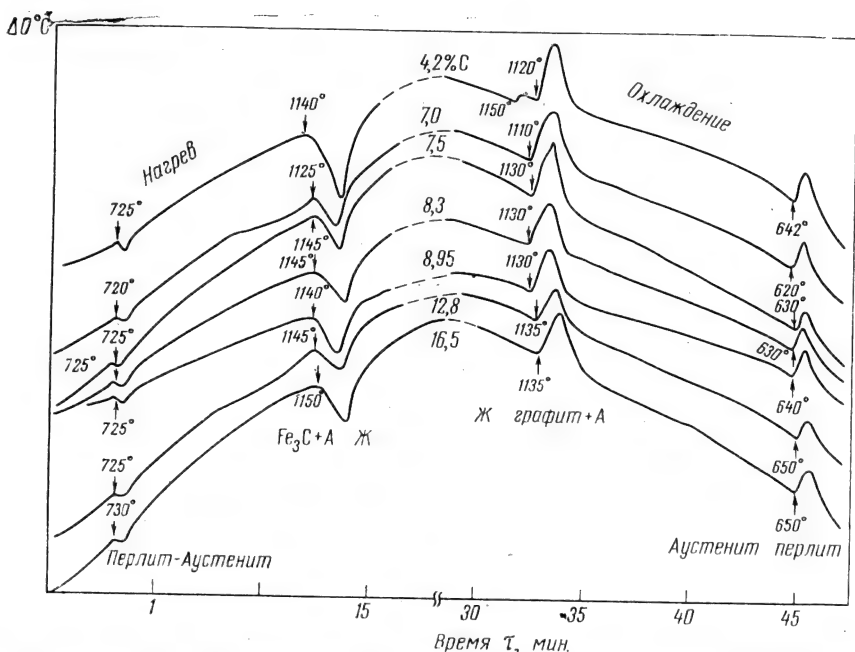


Рис. 58. Термограммы, полученные на установке для дифференциального бесконтактного термического анализа

Сплавы 4,2—16,5% С

выделение свободного графита, приводя к понижению общего содержания углерода в сплаве, не оказывает заметного влияния на характер эвтектического и эвтектоидного превращений.

Обсуждение результатов. Сводные результаты изучения сплавов железа с 2,38—16,5 вес.% С представлены на рис. 59. Левая часть диаграммы железо — углерод вплоть до содержания углерода, отвечающего стехеометрическому составу цементита (6,67% С), подтверждает общепринятое изображение метастабильной и стабильной систем, в том числе и кривую растворимости графита в жидком железе. Подтверждаются также области существования структурных составляющих чугунов: первичного цементита и цементитной эвтектики (в закаленных доэвтектических сплавах), первичного цементита и цементитной эвтектики (в закаленных заэвтектических сплавах) и т. д.

Металлографический и термический анализы, измерение микротвердости, а также рентгеноструктурный анализ не обнаружили наличия иных, кроме Fe_3C , карбидов железа. Тот факт, что в высокоуглеродистых сплавах, содержащих более 6,0% С, первичный цементит не фиксируется даже при закалке, а также невозможность установления линии ликвидуса метастабильной системы при таких

концентрациях, позволяют утверждать, что в железо-углеродистых расплавах более вероятно присутствие микрогруппировок, отвечающих по составу именно графиту, а не цементиту (Fe_3C), тем более что протяженность области твердо-жидкого состояния, где в равновесии находятся раствор углерода в железе и графит, судя по диаграмме состояния, оказывается весьма значительной. Поскольку концентрация изученных сплавов охватывает диапазон от 2,88 до 26,5% С (62,7 атомн. % С), то на основании экспериментальных данных может быть построена полная диаграмма состояния системы железо — углерод (рис. 60), так как температура плавления графита известна ($3677\text{—}3900^\circ\text{C}$). Кроме того, согласно [11] растворимость железа в графите во всяком случае не превышает 0,3—0,4 вес. % или 1 атомн. % при 200°C . Выше температур кипения железа (2880°C) и сублимации графита (3870°C) существует паровая фаза. Эта область должна быть отделена от области жидких расплавов и области жидкость — графит двумя двухфазными областями: жидкость — пар и графит — пар. Таким образом, горизонталь при 2380°C может быть интерпре-

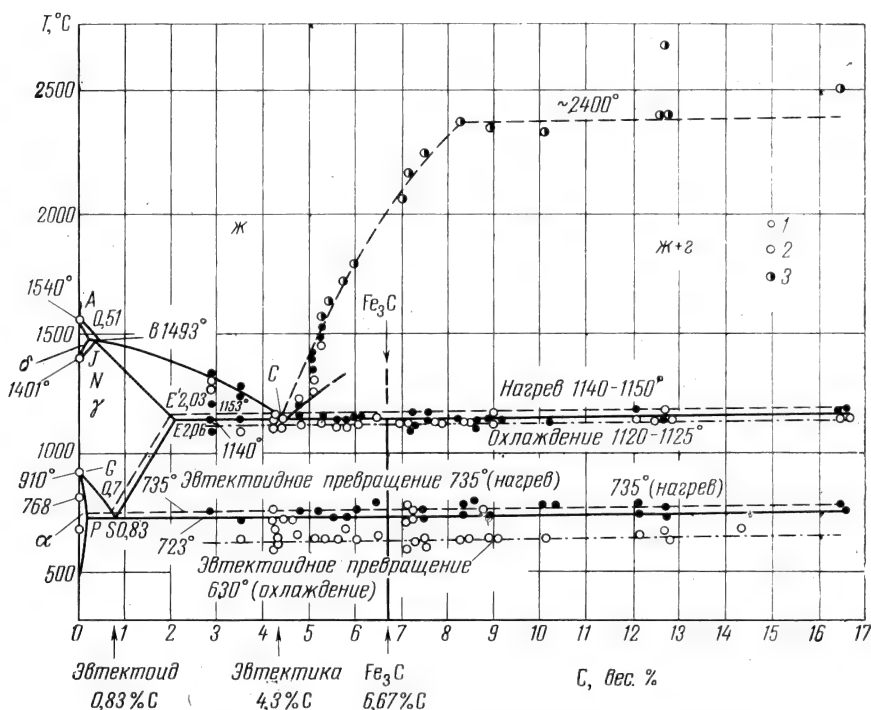


Рис. 59. Сводные результаты изучения сплавов системы FeC в интервале 2,88—26,5 вес. % С

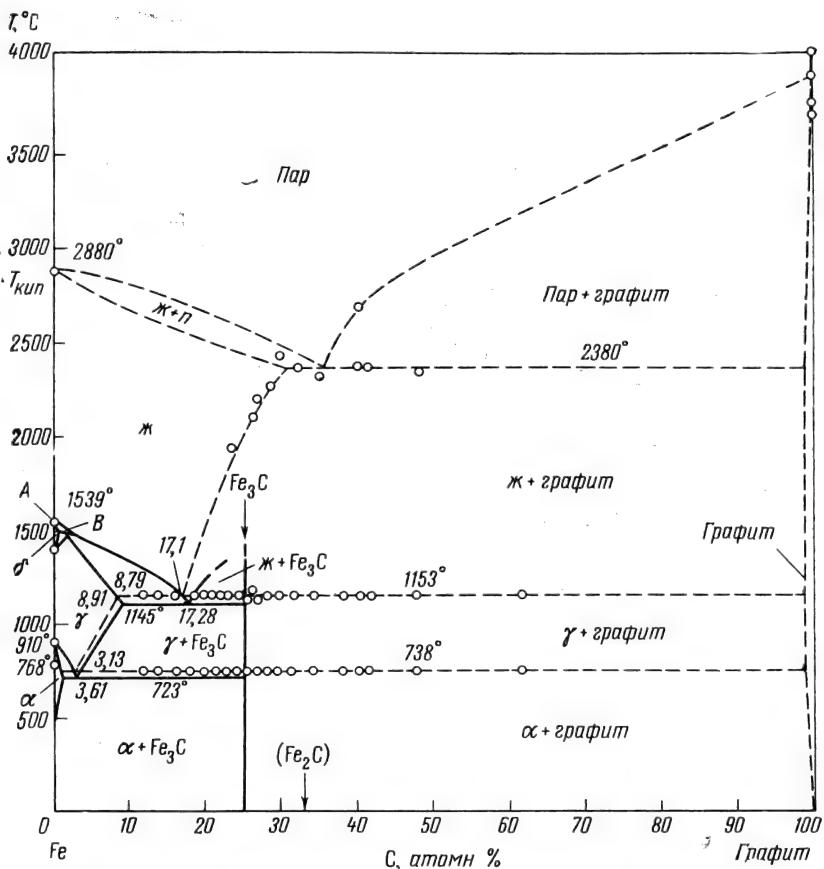


Рис. 60. Полная диаграмма системы железо — углерод

тирована как температура кипения предельно насыщенного углерода расплава железа.

С повышением содержания углерода до 6—6,7% и температуры в связи с понижением устойчивости цементита имеет место переход от метастабильной системы Fe— Fe_3C к стабильной Fe — графит. При низких содержаниях углерода (4,3—5,5%) закалка фиксирует первичный цементит, а при более высоких он не образуется и проявляется первичный графит. В то же время эвтектический и эвтектоидный цементиты существуют во всех закаленных сплавах. После медленного охлаждения (40° С в 1 мин.) эвтектика оказывается не цементитной, а графитной, однако эвтектоидный цементит продолжает быть достаточно стабильным. Разложение цементита при нагреве уже в твердом состоянии указывает на малую устойчивость в заэвтектических расплавах микрогруппиро-

вок, отвечающих формуле Fe_3C , особенно в сплавах, содержащих выше 5,5—6% С, это свидетельствует о высокой стабильности в высокоуглеродистых расплавах железа микрогруппировок графита.

§ 2. Системы Ni—C и Co—C

Для построения известных ныне диаграмм состояния систем Ni—C и Co—C [16] использованы данные, полученные более 40 лет назад [12—13], поэтому не удивительно, что, изучая концентрационную зависимость вязкости и электропроводности жидких сплавов никеля с углеродом, мы обнаружили несоответствие между характером кривых состав — свойство и положением эвтектической точки, в связи с чем пришлось подробно исследовать методами термического анализа и доэвтектическую часть диаграммы состояния.

Для приготовления сплавов использовался электролитический никель и спектрально чистый графит. Сплавы готовились в дуговой электропечи с водоохлаждаемым кокилем в атмосфере очищенного гелия. Лигатура с содержанием 7% С готовилась в вакуумной индукционной печи путем длительной выдержки никеля в графитовом тигле. Все сплавы после сплавления в дуговой печи подвергались переплаву в вакуумной индукционной печи при давлении порядка 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. Особое внимание было уделено контролю содержания кислорода. После выдержки в вакууме концентрация кислорода во всех сплавах, содержащих 0,25—2,20% С, была примерно одинакова и составляла 0,005—0,004%. Линии ликвидуса и солидуса строились по скачку электросопротивления при плавлении по кривым охлаждения, а также с помощью металлографического анализа. Электросопротивление в твердом и в жидком состояниях измерялось бесконтактным методом по описанной выше методике.

Термический анализ проводили, записывая кривые охлаждения и нагрева на пирометре Курнакова. Датчиком служила платино-платинородиевая термopара, которую с помощью специального приспособления можно было опускать в расплав, не нарушая герметичности печи. Все эксперименты проводились в атмосфере очищенного гелия, при этом поддерживалась примерно постоянная скорость охлаждения. По кривым температурной зависимости удельного электросопротивления для твердого и жидкого состояний можно с большой точностью определять момент начала кристаллизации и точку плавления. Преимуществом этого метода является его безынерционность и высокая чувствительность.

Металлографический анализ эвтектического сплава показал наличие графитной эвтектики с очень небольшим количеством карбидов. По результатам металлографического анализа и измерени-

ям электропроводности найдено, что эвтектическая точка в системе никель — углерод лежит вблизи 1,3% С. Обнаруженное расхождение со старыми работами [12, 15], по результатам которых построена диаграмма состояния, приведенная в [16], можно объяснить в свете исследования [17], где показано, что сплавы никеля с углеродом при достаточно высоких скоростях охлаждения могут кристаллизоваться и по метастабильной диаграмме, причем эвтектическая точка метастабильной диаграммы сдвинута в сторону высоких концентраций углерода.

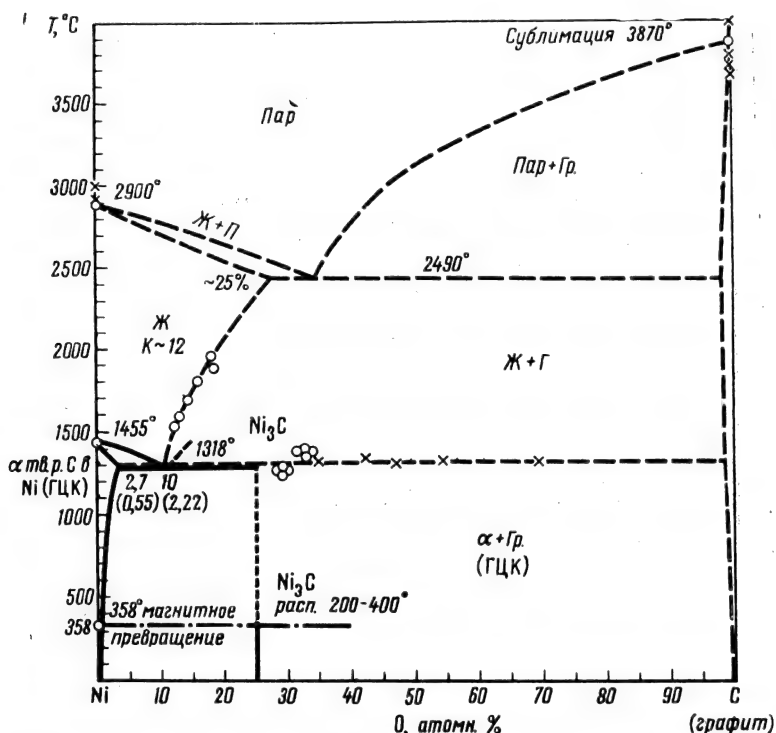
Итак, применение различных методов, в частности, термического анализа, измерения скачка электросопротивления, химического анализа образцов после насыщения, а также измерение микротвердости раствора углерода в никеле (см. ниже) позволило уточнить доэвтектическую часть диаграммы состояния системы никель — углерод. Однако более важным для понимания строения расплавов с участием углерода является заэвтектическая часть диаграмм состояния систем никель — углерод и кобальт — углерод, тем более что сведения о растворимости углерода в названных металлах противоречивы [15—19].

Для построения полных диаграмм состояния мы воспользовались той же методикой, что и при исследовании системы Fe—C. Сплавы приготавливались из технически чистых никеля и

Таблица 4.2

Содержание углерода в исследованных сплавах

Температура насыщения, °С	Выдержка, мин.	Содержание углерода	
		вес. %	атомн. %
<i>Сплавы системы Co — C</i>			
1950	5	5,52	22,3
2300	5	6,9	26,6
2500	10	11,3	38,4
		12,3	40,7
2500	25	12,8	41,8
		21,4	57,1
<i>Сплавы системы Ni — C</i>			
2300	5	7,35	28,0
	5	7,8	29,2
2400	5	9,1	32,8
	5	10,2	35,6
2500	5	13,3	42,7
2500	5	17,9	46,2
2500	15	20,2	55,2
2500	30	31,5	69,2



кобальта, которые насыщались углеродом при изотермической выдержке в графитовых тиглях (табл. 4.2).

Сводные результаты изучения сплавов систем никель — углерод и кобальт — углерод представлены на рисунках 61 и 62. Чистый кобальт испытывает полиморфное превращение плотной гексагональной α -модификации в плотную кубическую β -модификацию при $380-400^\circ\text{C}$, магнитное превращение при 1130°C и плавление при $1495-1500^\circ\text{C}$. Его температура кипения лежит

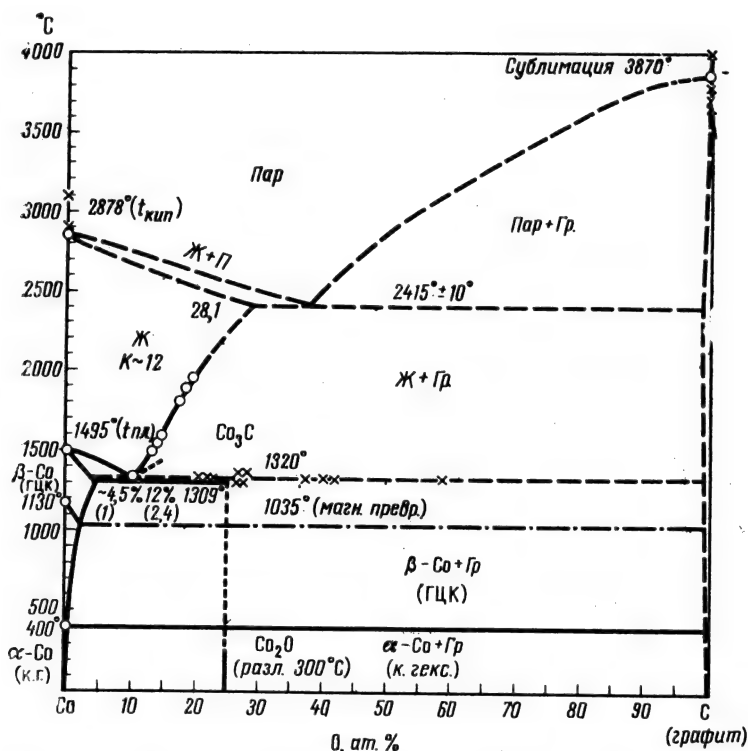


Рис. 62. Полная диаграмма состояния системы кобальт — углерод

вблизи 2880 °С. Растворимость углерода в твердом кобальте возрастает от 4,5% при 1320° и до 28% при 2415° в жидком состоянии.

Эвтектика твердого раствора углерода в кобальте с графитом образуется при 12 атомн. % С и 1320° С. Эвтектическая горизонталь прослежена до 57,1 атомн. % С (21,4 вес. % С) и может быть продолжена до 100% углерода в связи с малой растворимостью кобальта в графите. Вследствие растворения углерода в $\beta\text{-Co}$ температура магнитного превращения снижается. Резкая закалка сплавов в воде из жидкого состояния (с 1500° С) фиксирует карбидную эвтектику (рис. 63), состоящую из твердого раствора углерода в кобальте и Co_3C . Наблюдаются также отдельные участки первичного карбида. Вследствие этого на стабильную систему Co — графит накладываются линии метастабильной системы Co — Co_3C . Аналогичная картина имеет место в случае систем Fe — графит и Fe — Fe_3C . Карбид Co_3C неустойчив и легко разлагается при нагреве до 300—350° С, поэтому система Co — Co_3C крайне метастабильна. В области высоких температур (вблизи 2400° С) расплав

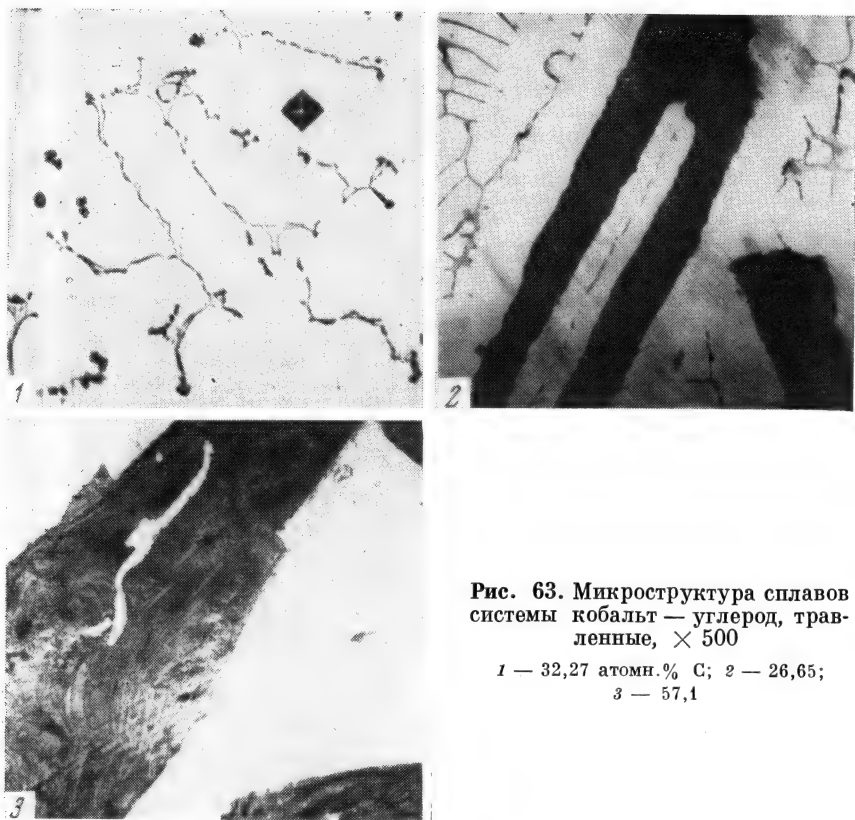


Рис. 63. Микроструктура сплавов системы кобальт — углерод, травленные, $\times 500$

1 — 32,27 атомн. % С; 2 — 26,65;
3 — 57,1

достигает предельного насыщения и вследствие выкипания кобальта при увеличении продолжительности выдержки состав может быть обогащен углеродом до весьма высоких содержаний. Исходя из известных данных о температуре кипения кобальта (2880°C), сублимации графита (3870°C) и кипения предельно насыщенного расплава углерода в кобальте (2415°C), была гипотетически построена верхняя область равновесия жидкого кобальта и графита с паровой фазой (рис. 62). Наиболее характерные структуры сплавов представлены на рис. 63.

Исследование системы $\text{Ni}-\text{C}$ в области содержаний углерода от 0 и до 69,2 атомн. % С (31,5 вес. % С) привело к аналогичным результатам (см. рис. 61). Стабильная система Ni — графит характеризуется наличием эвтектической горизонтали, прослеженной до 69,2 атомн. % С и экстраполированной до 100% углерода, вследствие малой растворимости его в никеле. В закаленных сплавах присутствует эвтектика $\text{Ni} - \text{Ni}_3\text{C}$, превращающаяся в графитную эвтектику при нагреве. В связи с этим на стабильную систему

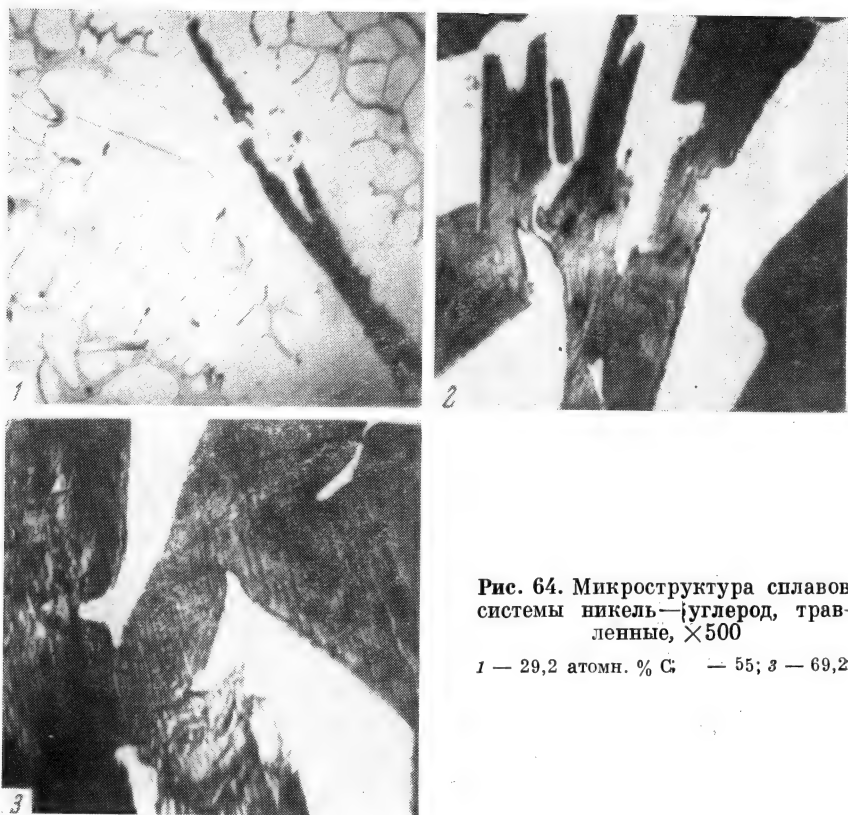


Рис. 64. Микроструктура сплавов системы никель—углерод, травленные, $\times 500$

1 — 29,2 атомн. % C; 2 — 55; 3 — 69,2

накладывается метастабильная с весьма неустойчивым карбидом никеля. Как и в системах $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}-\text{C}$ и $\text{Co}-\text{Co}_3\text{C}-\text{C}$, разложение карбида Ni_3C происходит до плавления. Известные температуры кипения никеля (2900°C) и сублимации графита (3870°C) позволяют построить верхнюю часть системы с паровой фазой (см. рис. 61). Наиболее характерные структуры сплавов представлены на рис. 64.

Исследование диаграмм состояния систем типа $\text{Me}-\text{C}$ позволяет сделать следующие обобщения.

1. Устойчивость карбидов в названных системах падает в ряду $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$, причем даже наиболее устойчивые низшие карбиды типа Me_3C плавятся инконгруэнтно. Карбиды, более богатые углеродом, по-видимому, при нормальном давлении не образуются.

2. Диаграммы состояния железа и его аналогов с углеродом относятся к числу диаграмм эвтектического типа.

3. Низкая устойчивость инконгруэнтно плавящихся карбидов уменьшает возможность сохранения в расплавах наследственной структуры ближнего порядка типа карбидов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ

Единственной возможностью получения информации о структуре железоуглеродистых расплавов пока еще является измерение их структурно-чувствительных свойств в зависимости от температуры и концентрации. Наши попытки воспользоваться дифракционными методами оказались безуспешными вследствие сильного испарения железа из тонкой пленки при электронографическом исследовании. Рентгенографическое исследование чугуна в жидком состоянии вряд ли может дать надежные результаты вследствие взаимодействия с керамикой, газовыделения, а главное вследствие незначительной глубины проникновения рентгеновых лучей при используемых энергиях ($\sim 0,01$ — $0,05$ мм при 45 кэ). Отметим, что толщина слоя поверхностных пленок железа может быть того же порядка. По этой же причине основное внимание было уделено измерению физических свойств железоуглеродистых расплавов, а также аналогичных им сплавов никель — углерод и кобальт — углерод.

§ 1. Плотность сплавов железа с углеродом в твердом и жидком состояниях

В отличие от других свойств плотность непосредственно связана со структурой раствора, в то время как, например, электропроводность или магнитная восприимчивость отражает изменения ближнего порядка лишь косвенно, ибо при этом накладываются еще дополнительные факторы, в частности, взаимодействие. По этой причине для получения сведений о структуре железоуглеродистых расплавов были проведены измерения их плотности при температуре 800—1800°C. Плотность жидких сплавов¹ железа с углеродом измерялась Бенедиксом, Зауэрвальдом и Люкасом [20—22]. Методика, использованная упомянутыми авторами, рассмотрена нами ранее (23), при этом было

отмечено, что ошибка опыта во всех случаях составляет не менее $\pm 1,0\%$. Кроме того, как число исследованных сплавов, так и точность экспериментов, использованных при построении поли-терм, были явно недостаточными для получения надежных результатов. Эти недостатки в значительной мере учтены при постановке исследований (совместно с Е. С. Филипповым).

С целью возможного увеличения точности измерений применен бесконтактный метод «большой капли», который, как было показано ранее [24], обеспечивает точность измерений не ниже $\pm 0,2\%$. Особое внимание обращалось на предотвращение возможности образования газовых пузырей, для чего металл перед опытом дважды переплавляли под вакуумом, а эксперимент проводили в атмосфере очищенного гелия при давлении, превышающем атмосферное. Кроме того, в дне чашки и на ее боковой поверхности делали 8—10 сверлений диаметром 0,5—0,7 мм для облегчения удаления газов, при этом металл за счет сил поверхностного натяжения не вытекает через отверстия, а газы могут удаляться из металла. Это дало возможность получать плотные слиточки без видимых пузырей. В тех случаях, когда в слитке образовалась усадочная раковина, при комнатной температуре производились дополнительные измерения в мерной бюретке, заполненной толуолом. Изменение высоты столба жидкости фиксировали катетометром с точностью 0,001 мм. Разница между расчетной (по негативу) плотностью и определенной экспериментально при комнатной температуре в мерной бюретке, использовалась как поправка к объему образца при всех температурах, соответствующих твердому состоянию (в тех случаях, когда имело место образование газовых пустот). Сопоставление результатов измерений, выполненных на образцах с газовыми раковинами и плотных, показало, что введение поправки оправдано. Расхождение результатов не превышало ошибки опыта ($\pm 0,2\%$).

Вторая методическая трудность заключалась во взаимодействии сплавов, содержащих более 4,0% С, с корундовой подложкой при температуре, превышающей 1600°С. Результатом взаимодействия является выделение окиси углерода, однако процесс газовыделения протекает спорадически, поэтому, фотографируя многократно каплю при постоянной температуре, можно отобрать наиболее вероятные (наибольшие) значения плотности. В остальном методика и установка не отличались от описанной выше. Используемая нами методика позволяла также наблюдать за процессом плавления. Оказалось, что плавление сплавов, содержащих более 2% углерода, начинается с вытапливания эвтектики, в связи с чем капля теряет геометрическую форму, что исключает возможность измерений при нагреве в области твердого жидкого состояния. Капля становится жидкой и приобретает форму тела вращения лишь при перегреве выше линии ликвидуса 100—150°С.

Всего было изучено 24 сплава, отличающихся по содержанию углерода (0,005—5,8% вес. С). Для построения политерм использовались 15—20 значений плотности, полученных при различных температурах. Непосредственным результатом опыта являются политермы плотности (рис. 65), по которым строились изотермы (рис. 66). Как видно из рис. 66, участки политерм, относящиеся к жидкому состоянию, в координатах плотность — температура имеют криволинейный характер, но в координатах логарифм плотности — обратная температура они могут быть аппроксимированы двумя пересекающимися прямыми (рис. 67). Зависимость точки пересечения этих прямых от содержания углерода изображена на рис. 68. Из рис. 66 видно отклонение плотности сплавов Fe — С от аддитивных значений для различных температур.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что сплавы, содержащие до 2% углерода, существенно отличаются по своему строению от более богатых углеродом. Первые характеризуются наличием трех участков на политермах плотности, соответствующих твердому, твердо-жидкому и жидкому состояниям в отличие от высокоуглеродистых сплавов, имеющих одинаковый наклон политерм в жидком и твердо-жидком состояниях. Такое явление для бинарных металлических расплавов необычно. По-видимому, оно может быть объяснено следующим образом.

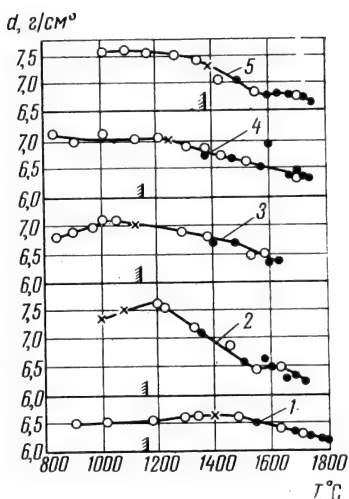


Рис. 65. Политермы плотности сплавов системы железо — углерод

1 — 5,8% С; 2 — 4,3; 3 — 4,0; 4 — 2,0;
5 — 0,8

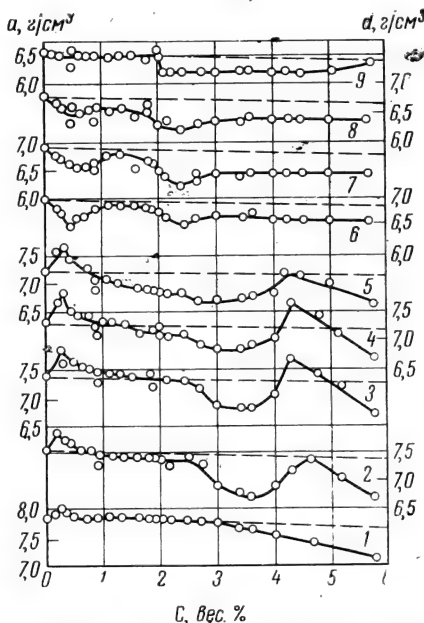


Рис. 66. Изотермы плотности сплавов железо — углерод

1 — 20° С; 2 — 1000; 3 — 1200; 4 — 1300;
5 — 1400; 6 — 1500; 7 — 1600; 8 — 1700;
9 — 1800° С; пунктир — аддитивное значение плотности

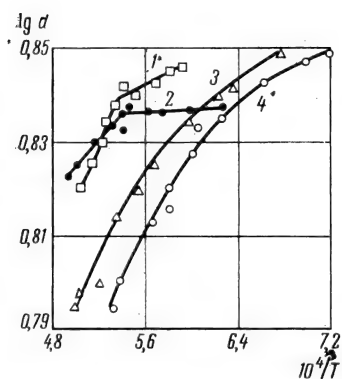


Рис. 67. Форма политерм плотности в координатах

1 — 1,12% С; 2 — 0,24; 3 — 2,0;
4 — 4,0

мере порядка 1450—1500° С, после чего темп изменения плотности замедляется. Особый интерес имеет зависимость точки перегиба политерм в логарифмических координатах от содержания углерода (рис. 68). Можно полагать, что эта кривая характеризует влияние концентрации углерода на температуру перехода от одного типа структуры ближнего порядка к другому. По-видимому, в данном случае имеет место переход от δ -подобной структуры к γ -подобной¹, аналогично тому, как это отмечалось для чистого железа (см. главу 2), тем более что точка перехода, найденная для чистого

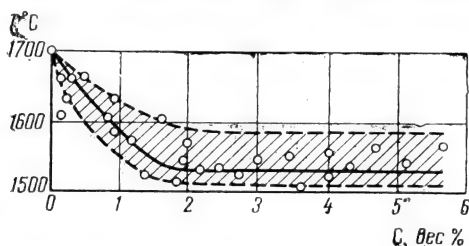


Рис. 68. Влияние содержания углерода на температуру и изменение структуры ближнего порядка

железа, укладывается на продолжении кривой рис. 68 при экстраполяции последней на нулевую концентрацию. Принципиальная возможность структурных превращений в жидкости отмечена ранее. Ряд данных, полученных независимыми методами, а именно — изменение знака температурного коэффициента поверхностного натяжения при 1500° С [27], резкое изменение количества

Сплавы, содержащие более 2% С, плавятся путем растворения в жидкой эвтектике, причем в связи с термической устойчивостью эвтектических колоний [25—26] плотность расплава при исчезновении последних кристаллов меняется незначительно, ибо она определяется в основном расположением частиц в колониях. Монотонное изменение плотности может иметь место в том случае, когда в точке ликвидуса не образуется атомарный раствор, т. е. растворение микрокристалликов второй фазы продолжается (твёрдо-жидкое состояние «затягивается» в области жидкости). Действительно, изотерма сплава, содержащего 4,30% С, не претерпевает изменений до температуры по крайней

¹ Изменение ближнего порядка в расплавах Fe—С обозначено для удобства обсуждения символами « δ » и « γ ».

бурого дыма, образующегося при продувке кислородом, когда концентрация углерода в сплаве достигает 2% [28], изменение параметра взаимодействия с $\varepsilon = -0,290$ при $C \sim 2\%$ до $\varepsilon = -0,25$ при $C \sim 2,5\%$ в сплавах Fe — C — O (измерено в высокотемпературном гальваническом элементе) [31], перелом на изотермах магнитной восприимчивости сплавов Fe — C [25, 32], изменение скорости окислений железа [29], скорости окисления мышьяка [30] и др. свидетельствуют о справедливости нашего предположения.

Сопоставление фактического удельного объема с аддитивным (см. рис. 66) показывает, что даже разбавленные растворы углерода в железе не могут быть отнесены к идеальным. Так, например, раствор, содержащий 0,5% C при 1550° C, уже образуется с декомпрессией порядка 6%. Максимальное значение декомпрессии обнаружено при 2,4—2,5% C ($\sim 8\%$). При температуре 1800° C декомпрессия растворов, содержащих до 2% углерода, малозаметна, но все же составляет 2—3%. Увеличение содержания углерода выше 2% (до 5%) аддитивно изменяет плотность, причем величина декомпрессии остается постоянной, т. е. структура раствора после 2,0% не претерпевает изменений. Из данных, представленных выше, следует также, что в растворах Fe — C химическое взаимодействие не проявляется даже при содержании углерода менее 1,0%, как это предполагалось ранее на основании измерений термодинамической активности [35]. Помимо изменений плотности при 2% в интервале 1550—1750° C проявляется также минимум плотности при 0,5% C. Выше 1650° C минимум исчезает. Отметим, что сплавы, содержащие менее 0,5% углерода, кристаллизуются с образованием δ -Fe. Эти наблюдения позволяют дать следующее объяснение минимуму плотности при 0,5% C.

Как известно, растворимость углерода в δ -Fe составляет при 1493° C $\sim 0,1\%$ C. В жидком растворе со структурой ближнего порядка типа δ -Fe образование раствора внедрения возможно вплоть до 0,5% C, причем декомпрессия при растворении углерода непрерывно возрастает (см. рис. 66). Затем, по мере перехода к расплаву со структурой типа γ , возрастает число атомов углерода, окруженных не 8, а 10—12 атомами железа, в связи с чем величина декомпрессии падает, так как увеличивается число дырок, в которых могут разместиться атомы углерода. Однако этот процесс имеет место в сравнительно узком диапазоне концентраций. Уже при 1,2—1,5% C намечается тенденция к увеличению декомпрессии, которая достигает предельного значения при $\sim 2,0\%$ C. Рост объема сплавов в твердом состоянии при охлаждении можно объяснить, как и в работе [36], выделением графита, сопровождающимся разбуханием матрицы, вследствие появления микротрещин в аустените.

Выше были изложены основные результаты нашей работы, опубликованной в июле 1964 г. [33]. В это же время появилась

статья Люка [34], в которой также измерялась плотность железоуглеродистых расплавов, но более грубым методом максимального давления пузыря (точность метода порядка $\pm 1,0\%$) и в более узком интервале температур (до 1600°C). Это исследование подтвердило наш основной вывод об изменении характера изотерм плотности при $1,8\%$ по [34]. В полном соответствии с нашими данными находится также вывод Люка [34] о том, что изменение удельного объема на 1% С в твердом состоянии достигает $2,2 - 3,9\%$ и в жидком — значительно меньше ($1,0\%$). По мнению Люка [34], объяснить наблюдаемые в железоуглеродистых сплавах явления можно в том случае, если допустить, что углерод способствует переходу γ -подобной структуры жидкого железа и разбавленных железоуглеродистых растворов в δ -подобную структуру ближнего порядка сплавов, содержащих более 2% С. Второе возможное объяснение заключается в том, что углерод располагается в «лагунах» квазикристаллической решетки железа и искажает ее, но поскольку квазикристаллическая решетка расплава более рыхлая, плотность значительно меньше меняется, чем в твердом состоянии. Согласно [34], каждое междоузлие квазикристаллической решетки железа окружено 6 атомами железа, поэтому для того, чтобы две соседние пустоты были заполнены углеродом, соотношение Fe/C должно быть ниже 12, т. е. содержание углерода в сплаве должно быть более $(100/12) \approx 8$ атомн. % ($1,82$ вес. %). В [34] допускается, что в октаэдрических порах квазикристаллической решетки железа может разместиться значительно больше углерода, чем в твердом состоянии. Однако такая точка зрения не может объяснить резкого изменения магнитной восприимчивости, а также изменения скорости газовой выделения из чугуна и ряд других фактов [28—32], о которых упоминалось выше, свидетельствующих именно о резком, а не монотонном изменении свойств железоуглеродистых расплавов примерно при 2% С. По этой причине наша точка зрения об изменении структуры ближнего порядка, которую, кстати, не отрицает и Люк [34], представляется более обоснованной.

§ 2. Плотность расплавов Ni — С и Со — С

Для проверки и уточнения высказанных выше соображений целесообразно сравнить температурную и концентрационную зависимость плотности в сплавах металлов триады с углеродом. Результаты измерений представлены в виде политерм плотности (рисунки 69 и 70). По политермам плотности в диапазоне $1000 - 1700^\circ\text{C}$ построены изотермы (рис. 71).

Как видно из экспериментальных данных, на политермах можно выявить три участка, соответствующих твердому, твердо-жидкому и жидкому состояниям. Характер политерм плотности в

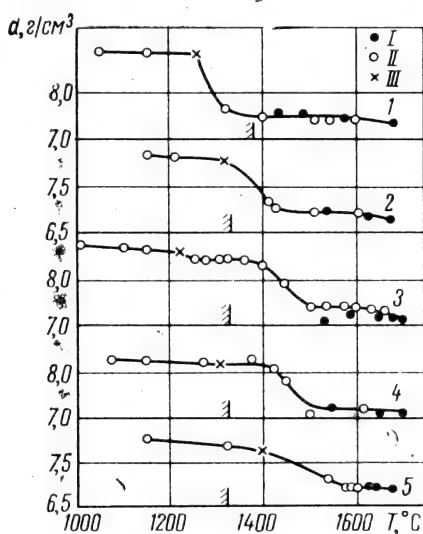


Рис. 69. Политермы плотности сплавов кобальт — углерод

1 — 0,4% С; 2 — 1,04; 3 — 1,24; 4 — 1,66; 5 — 2,28; I — нагрев; II — охлаждение; III — кристаллизация

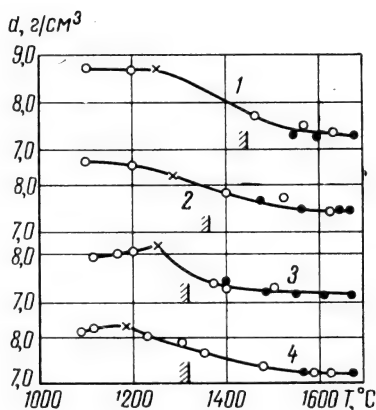


Рис. 70. Политермы плотности сплавов никель — углерод

1 — 0,3% С; 2 — 0,84; 3 — 2,10; 4 — 2,4

рассматриваемых системах аналогичен таковому для политерм системы Fe — С с содержанием углерода до 2%. В области низких концентраций до 0,8% С (Ni — С) и 1,0% С (Co — С) растворение углерода резко увеличивает декомпрессию раствора, т. е. в исследуемых сплавах силы связи между одноименными частицами превышают силы связи между разноименными, поэтому следует ожидать положительных отклонений от закона Рауля в сплавах Ni — С и Co — С.

Отмеченный характер изменения плотности в сплавах никеля с углеродом хорошо согласуется с результатами измерения вязкости и электропроводности тех же расплавов. Судя по изотерме плотности эвтектического сплава на основе никеля, наследственная структура эвтектики сохраняется в нем вплоть до температур порядка 1400°С, что свидетельствует о высокой термической устойчивости подобной структуры. Температурная зависимость плотности в полулогарифмических координатах для расплавов Co — С и Ni — С может быть представлена прямыми (за исключением эвтектических сплавов), так же как и для чистых никеля и кобальта, в то время как в железоуглеродистых расплавах эта зависимость более сложная, что несомненно связано с особенностями

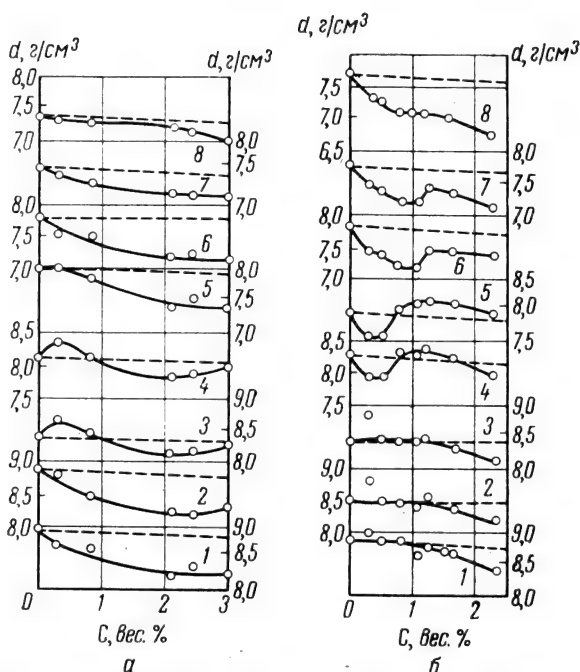


Рис. 71. Изотермы плотности сплавов кобальт — углерод (а) и никель — углерод (б)

1 — 20° С; 2 — 1100; 3 — 1200; 4 — 1300; 5 — 1400; 6 — 1500; 7 — 1600; 8 — 1700; пунктир — аддитивное значение плотности

изменения структуры ближнего порядка растворителя с температурой (см. главу 2).

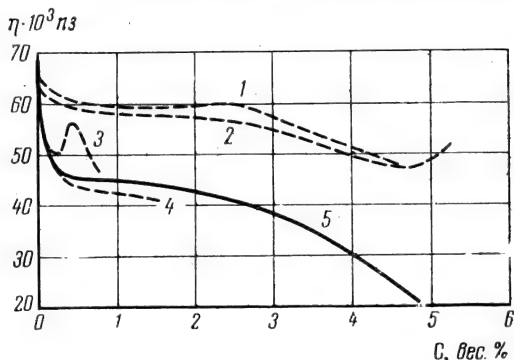
Измерения плотности сплавов $\text{Co} - \text{C}$ и $\text{Ni} - \text{C}$ в жидком состоянии подтверждают сделанное выше предположение о влиянии углерода на температуру изменения ближнего порядка в жидком железе. Как и следовало ожидать, в связи с отсутствием изменения ближнего порядка в никеле и кобальте растворение в них углерода не отражается на структуре ближнего порядка расплавов столь резко, как это имеет место в железоуглеродистых расплавах.

§ 3. Вязкость и электропроводность расплавов систем $\text{Fe} - \text{C}$ и $\text{Ni} - \text{C}$

Измерению вязкости железоуглеродистых расплавов посвящено несколько работ, выполненных по описанной выше методике [38—42], однако, лишь в трех исследованиях [38, 40, 42] достигнуты концентрации порядка 5 вес. % С. Результаты работ [38] и [42]

практически совпадают между собой, но отличаются от [40] по абсолютной величине. Тем не менее форма и характер изотерм динамической вязкости качественно все же совпадают (рис. 72). Частично это кажущееся благополучие объясняется тем, что для расчета динамической вязкости пользовались, как правило, грубыми данными Бенедикса [20], поэтому ошибка удваивалась. Более оправдано построение изотермы кинематической вязкости.

Рис. 72. Сравнение изотерм динамической вязкости сплавов системы Fe—C
1 — [38]; 2 — [42]; 3 — [41];
4 — [39]; 5 — [40]



Как видно из рис. 73, в этом случае расхождения значительны, особенно для заэвтектических сплавов. Больше оснований, однако, ожидать увеличения вязкости именно в заэвтектических сплавах — так как к такому выводу приводит и измерение электросопротивления (рис. 74), выполненное в работе [42] одновременно с измерением вязкости. Отметим, что во всех известных случаях изотермы вязкости коррелируют с изотермами электросопротивления. Как уже отмечалось выше, при выплавке сплавов, необходимых для построения заэвтектической части диаграмм состояния Me — C, мы обнаружили настолько сильное увеличение вязкости, что сплавы, несмотря на значительный перегрев над точкой плавления, не вытекали из тигля. Этот факт отмечал также и Витторф [8]. Если рассматривать изотермы вязкости лишь до эвтектической концентрации, то можно прийти к выводу, согласующемуся с результатами работ [38, 40, 42], что вязкость расплавов мало меняется до 2,0—2,8% C и затем падает вплоть до эвтектической концентрации. Весьма характерно, что начиная с 2,64% C во всех сплавах наблюдается гистерезис электросопротивления [42]. При этом абсолютная величина гистерезиса растет с увеличением содержания углерода. При температуре выше 1550° C гистерезис электросопротивления практически не наблюдается.

Причина гистерезиса электросопротивления, наблюдаемого при охлаждении сплавов с высоких температур, заключается, по всей вероятности, в следующем. Рост электросопротивления железоуглеродистых сплавов при повышении температуры можно приписать не только влиянию собственно температуры, но и разрушению в

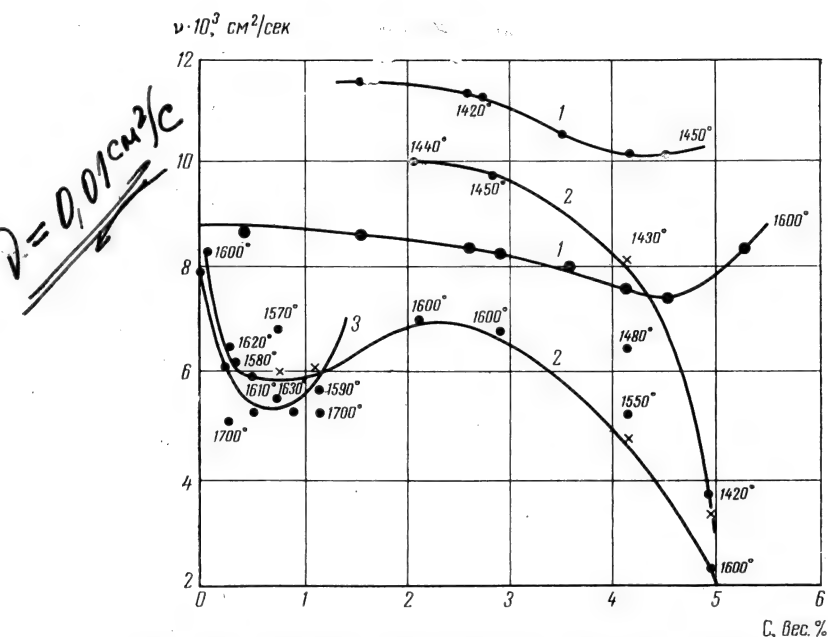


Рис. 73. Изотермы кинематической вязкости расплавов Fe—C
1 — [42]; 2 — [40]; 3 — [41]

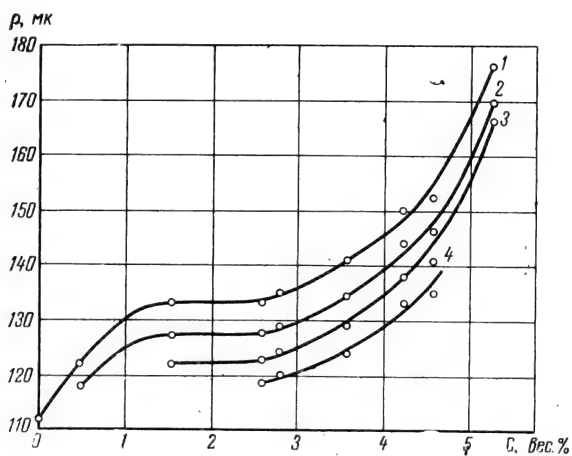


Рис. 74. Удельное электросопротивление сплавов системы Fe—C [42]

1 — 1600° С; 2 — 1500; 3 — 1400; 4 — 1300

процессе нагрева от температуры плавления пакетов графита, постепенно переходящих в раствор. При этом протяженность ближнего порядка по типу раствора внедрения растет, что сопровождается ростом электросопротивления. Можно считать, что более интенсивный рост электросопротивления с температурой у сплавов по сравнению с чистым железом связан с влиянием постепенного перехода углерода в раствор. Можно полагать, что при охлаждении сплав железа с углеродом становится пересыщенным по отношению к последнему и углерод выделяется из раствора с образованием группировок, размеры которых должны быть меньше частиц углерода, присутствовавших в расплаве сразу после плавления, поэтому на таких микрогруппировках возможно дополнительное рассеяние электронов, приводящее к росту электросопротивления в процессе охлаждения сплавов. При малых концентрациях углерода сразу после плавления весь углерод переходит в жидкую фазу и поэтому до 2,0% С гистерезис не наблюдается. Несомненно также, что гистерезис электропроводности связан и с изменением структуры ближнего порядка в расплавах, содержащих более 2,0% С. При содержании углерода от 2,0 до 2,8% количество микрогруппировок углерода сравнительно мало, о чем свидетельствует и малая величина гистерезиса этих сплавов, поэтому в указанной области концентраций трудно ожидать заметного влияния содержания углерода на электросопротивление. При повышении концентрации углерода сверх 2,8% наблюдается увеличение электросопротивления жидких сплавов железа — углерод, так как дальнейший рост содержания углерода приводит к появлению такого количества микрогруппировок углерода, рассеяние электронов на которых становится значительным.

Дополнительную информацию о строении железоуглеродистых расплавов может дать концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения. Формула Эйринга [43] для свободной энергии активации вязкого течения чистых жидкостей имеет следующий вид:

$$\Delta F_{\text{в\textsubscript{язк}}} = RT \ln Mv/N_A h,$$

где M — молекулярный (атомный) вес; v — кинематическая вязкость; h — постоянная Планка; N_A — число Авогадро. Это выражение можно применить и к сплавам, подставляя вместо M среднезвешенный атомный вес. На рис. 75 приведена зависимость свободной энергии активации вязкого течения от содержания углерода. Как известно, точки касательного пересечения с осями координат кривой зависимости интегральных величин какого-либо свойства от состава дают значения парциальных величин, поэтому можно связать изменение свободной энергии вязкого течения для сплавов системы железо — углерод с изложенным выше механизмом влияния строения этих сплавов на вязкость.

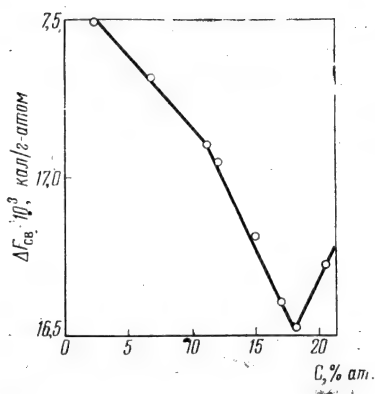


Рис. 75. Изменение свободной энергии вязкого течения сплавов Fe—C

На рис. 75 наблюдается два перелома на кривой зависимости вязкости от концентрации углерода, что соответствует трем прямолинейным участкам. Продолжим эти три прямые до пересечения с ординатами. Тогда первый перелом (2,8 вес. % C) можно истолковать как увеличение парциальной свободной энергии активации вязкого течения для железа и уменьшение для углерода. Можно предположить, что при этой концентрации уменьшение влияния доли углерода на вязкое течение связано с тем, что переход атомов углерода в раствор практически прекратился, а число и размер образующихся

микрогруппировок атомов углерода еще недостаточны для определяющего влияния на вязкость. При переходе через эвтектическую концентрацию (второй перелом) количество микрогруппировок настолько возрастает, что они в основном определяют характер вязкого течения, поэтому свободная парциальная энергия активации вязкого течения для углерода не только возрастает, но и становится по абсолютной величине больше, чем соответствующая величина для железа. Следовательно, вязкое течение в заэвтектической области определяется микрогруппировками углерода. Изложенные выше данные позволяют полагать, что структура железоуглеродистых расплавов претерпевает изменения трижды.

Концентрация углерода, при которой протекают эти изменения, может быть уточнена сравнением с результатами измерений других свойств, в частности, плотности, вязкости, величины гистерезиса и т. д., однако колебания чистоты металла по примесям в отдельных измерениях могут несколько изменить концентрацию, при которой наблюдаются эффекты. Тем не менее можно утверждать, что изменения в строении железоуглеродистых расплавов происходят в районе 0,3—0,5% C, 1,7—2,3% C и вблизи эвтектической точки. К такому же выводу приводит и изучение характера изотермы вязкости (см. рис. 72) [40, 42]. Остается, однако, открытым вопрос, чем объясняется независимость вязкости от концентрации до 2,8% C [42] или, по другим данным, от 0,8 до 2,5% C [38], а также увеличение вязкости в интервале 1,0—2,0% C, отмеченное в [40] и [41].

Ранее мы полагали [44], что горизонтальный участок изотермы объясняется противоположным влиянием двух факторов: увеличением свободного объема расплава при повышении содержания

углерода и образованием микрогруппировок. Первый процесс способствует увеличению вязкости, второй ее уменьшает. Основанием для такого допущения послужили данные по плотности железоуглеродистых расплавов, полученные Бенедиксом [20]. Однако наши исследования (см. § 1), а также работа Люка [34] внесли в эти результаты коррективы. Изменение свободного объема в зависимости от концентрации, по нашим данным, при условии, что размеры ионов железа и углерода равны, соответственно, 0,78 и 0,2 Å, представлено на рис. 76, из которого видно, что свободный объем возрастает до 0,5%, а затем начиная с 2,0% монотонно уменьшается. Таким образом, приведенное выше объяснение не соответствует новым данным и должно быть оставлено. Отметим, что кривая изменения свободного объема с концентрацией полностью совпадает с результатами измерений кинематической вязкости (см. рис. 73). Неясным остается вопрос, почему в сплавах, содержащих более 2,0% С (вплоть до эвтектической концентрации), вязкость уменьшается одновременно с сокращением свободного объема. Такое явление возможно лишь в том случае, если энергия активации уменьшается с концентрацией быстрее, чем свободный объем, так как

$$\eta = AV_T/V_{св} \exp (E/RT). \quad (45)$$

Итак, на основании измерений вязкости можно утверждать, что межчастичное взаимодействие существенно ослабляется в сплавах, содержащих более 2,0% С. Это свидетельствует о справедливости предположения относительно выделения в этих случаях микрогруппировок углерода. Явления, происходящие в сплавах, содержащих до 0,5% С, требуют дополнительной проверки, так

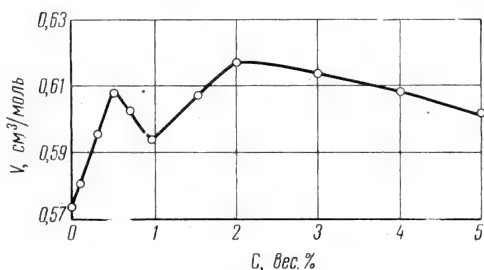


Рис. 76. Изменение свободного объема в Fe—C сплавах

как их можно связывать либо с раскисляющим действием углерода, либо с изменением структуры ближнего порядка под влиянием углерода (напомним, что 0,5% С это предел растворимости углерода в δ -Fe). В этой связи желательно изучить влияние кислорода на вязкость жидкого железа, тем более что в литературе имеются противоположные сведения по этому вопросу [45, 46]. Результаты этой проверки изложены ниже (§ 4).

Вторым вопросом, требующим дополнительных исследований, является характер изотерм вязкости в заэвтектических сплавах. Как уже отмечалось, есть основания ожидать увеличения вязкости после достижения эвтектической концентрации в противоположность данным работы [40]. По этой причине были также проведены дополнительные исследования вязкости и электропроводности заэвтектических сплавов, но на сплавах системы Ni — С. Эта система выбрана в связи с тем, что экспериментальные трудности, неизбежные при работе с заэвтектическими железоуглеродистыми расплавами, в данном случае в значительной мере отсутствуют. Кроме того, важное значение имеет возможность получения более чистых по примесям сплавов, чем сплавы систем Fe — С. Измерения вязкости сплавов Ni — С осуществлялись на описанном выше вискозиметре в атмосфере очищенного гелия. Для измерения электропроводности использовали установку, описанную ниже (рис. 77).

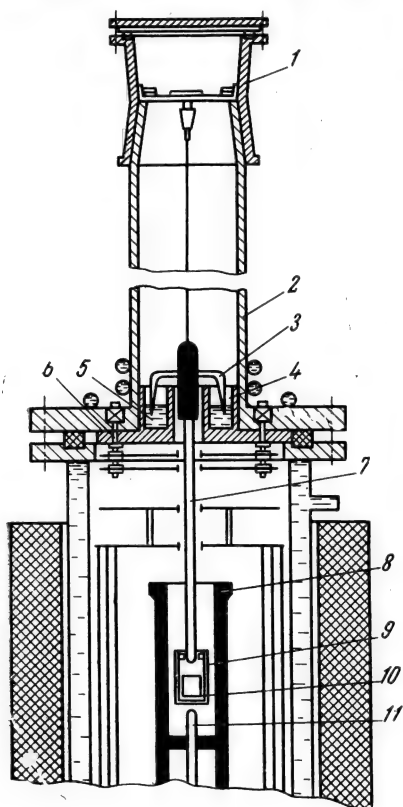
Идея метода основана на том, что проводник, помещенный во вращающееся магнитное поле, поворачивается под действием по-

ля на угол, пропорциональный электропроводности материала. Расчет основан на ряде допущений, в частности, предполагается, что поле статора, создающего вращающееся магнитное поле напряженностью H , вызывает в шарообразном проводящем образце новую систему токов, которые переходят в джоулево тепло. Фактически измеряется не количество джоулева тепла, а величина механического момента M , эквивалентного выделяемой энергии. Основная расчетная формула метода имеет вид

$$\sigma = \frac{15 \Delta\varphi c^2}{2 \pi \omega H^2 R^3} = K \frac{\Delta\varphi}{I^2}, \quad (46)$$

Рис. 77. Схема прибора для измерения электросопротивления

1 — шлиф; 2 — труба; 3 — зеркало; 4 — демпфер; 5 — масло; 6 — экран; 7 — подвеска; 8 — нагреватель; 9 — внешний тигель; 10 — образец; 11 — термопара



где $\Delta\varphi$ — угол поворота образца с радиусом R во вращающемся магнитном поле напряженностью H ; ω — круговая частота вращения магнитного поля; σ — электропроводность материала; c — скорость света.

Основной источник ошибок метода лежит в его чувствительности к изменению размеров образца в процессе нагрева, так как в расчетную формулу размер образца входит в пятой степени. Коэффициент расширения при нагреве, как правило, не известен, поэтому если пренебречь изменением размеров образца, то до температуры плавления ошибка не превышает 6—8%, но в жидком состоянии она может достигать 18—20%. При относительных измерениях проводимости во вращающемся магнитном поле можно добиться точности порядка 1,0%, используя в качестве эталона вещество с близким термическим коэффициентом электропроводности.

Установка состоит из печи, подвесной системы с демпфером, статора, системы регистрации и системы очистки атмосферы (рис. 77). Особое значение имеет уменьшение влияния собственного магнитного поля нагревателя на результаты измерений. Наилучшим с этой точки зрения являются нагреватель с двузаходной спиральной прорезью и бифилярный нагреватель. Подвесная система состоит из вольфрамовой нити длиной 600 мм и диаметром 0,03 мм, цангового зажима, зеркала и корундовой трубки, служащей для крепления тигля с образцом. Отсутствие проводящих материалов исключает (даже при большой напряженности поля) отклонения пустой системы от исходного положения, а большая длина нити и ее малый диаметр — влияние ее упругих свойств на результаты измерения.

Трудность измерения электропроводности в твердом состоянии с помощью этого метода заключается в длительном периоде успокоения системы (30—60 мин), поэтому описываемая установка снабжена специальным масляным демпфером. Последний представляет собой резервуар, в который заливается (до определенного уровня) масло. Нижняя поверхность демпфера охлаждается водой. Демпфирование происходит вследствие трения двух тонких плексиглазовых стержней о масло. Эта конструкция позволяет погасить в течение 5—10 сек. колебания системы. Катушки статора погружены в трансформаторное масло с целью термостатирования.

Регулирование силы тока осуществлялось изменением напряжения. Сила тока в каждой группе катушек измерялась с помощью аstaticеского амперметра класса 0,5. Большое число витков в значительной мере уменьшает колебания тока в статоре, тем более что статор питается от сети со стабилизированным напряжением. Измерение напряженности поля по оси установки дало величину порядка 450 э. Отсчет угла закручивания осуществлялся с помощью оптической системы. Эксперименты проводились в

атмосфере очищенного гелия. Для нагрева образцов использовалась печь той же конструкции, что и в вискозиметре.

Измерение электропроводности на описанной установке сводится к регистрации угла поворота и средней силы тока в трех катушках. Чтобы определить электропроводность в стандартных единицах, необходимо проградуировать систему по веществу с известной проводимостью. Расчет производился по формуле¹

$$\rho = K \frac{l^2}{\Delta\varphi} LR^4, \quad (47)$$

где ρ — удельное электросопротивление; $\Delta\varphi$ — угол закручивания системы; l — длина образца; L — высота образца; R — его радиус.

Угол поворота образца пропорционален перемещению светового луча по шкале (l)

$$l = K_0 \operatorname{tg} \Delta\varphi. \quad (48)$$

где K_0 — расстояние от зеркала до шкалы.

Поскольку K_0 постоянно, то $\Delta\varphi$ в выражении (48) можно заменить величиной l , тем более что угол $\Delta\varphi$ не превышает 4—5°. Из выражения (47) видно, что при измерении удельного электросопротивления точность метода при относительных измерениях определяется точностью измерения угла поворота, так как другие величины, в том числе и размеры образцов, постоянны.

При измерении электросопротивления точность эксперимента составляет около 2—3%, если, конечно, используется эталонирование по металлам высокой чистоты. В рассматриваемом случае измерения вязкости и электросопротивления проводились на образцах электролитического никеля (99,9%), сплавленного с соответствующим количеством лигатуры, содержащей около 3% С, в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия с последующим переплавом в вакуумной индукционной печи при давлении 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 1500—1550° С. Результаты измерений вязкости и электросопротивления представлены на рис. 78. Необходимо отметить наличие гистерезиса вязкости, который может быть следствием растворения при нагреве либо кислородных соединений никеля, либо углеродистых образований. С увеличением температуры и, следовательно, жидкотекучести среды облегчаются условия всплывания включений, а, главное, происходит частичное растворение этих образований, в связи с чем при последующем охлаждении размер их уменьшается, что и отражается на величине вязкости.

Содержание кислорода в сплавах 1 и 2 (рис. 79), определенное методом вакуумплавления, незначительно и примерно одинаково (0,003 и 0,0049%, соответственно), в то время как величина ги-

¹ Выражение (47) может быть получено из (46).

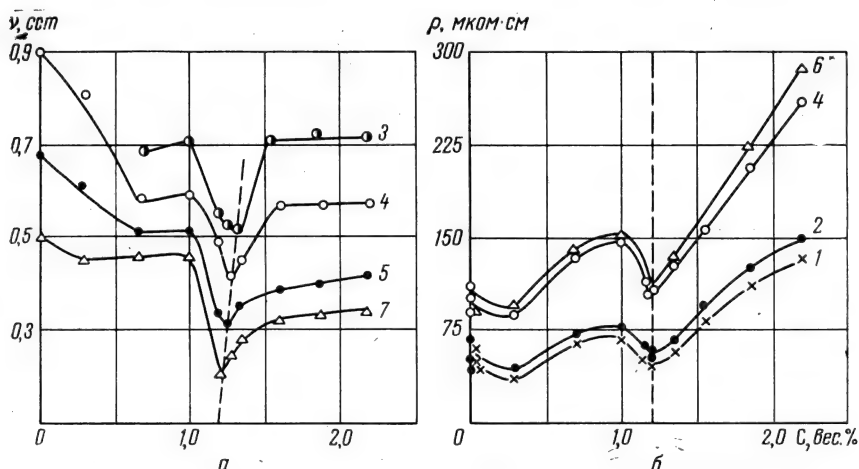


Рис. 78. Зависимость кинематической вязкости (а) и электросопротивления (б) сплавов от состава

1 — 500° C; 2 — 1000; 3 — 1400; 4 — 1450; 5 — 1550; 6 — 1600; 7 — 1750

стерезиса возрастает с увеличением содержания углерода. При высоких содержаниях углерода отмечен также и гистерезис электросопротивления. По-видимому, при охлаждении расплавы никеля с углеродом, так же как и сплавы системы Fe — C, становятся пересыщенными по отношению к углероду, который выделяется из раствора, образуя отдельные группировки, меньшие по размеру,

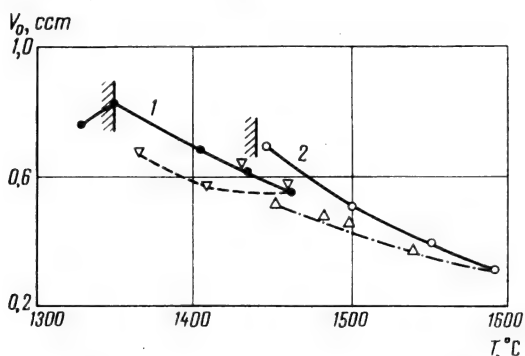


Рис. 79. Гистерезис вязкости сплавов системы никель — углерод

1 — сплав 1, 1,56% C, 0,003% O; 2 — сплав 2, 0,68% C; 0,004% O

чем существовавшие до нагрева. Это дает основания полагать, что гистерезис свойств связан с изменением размеров углеродистых образований, а не окисных фаз. Обращает на себя внимание на-

личие резкого минимума и двух примерно горизонтальных участков на изотермах кинематической вязкости, которые коррелируют с соответствующим участком изотерм электросопротивления в твердом и жидком состояниях (см. рис. 78). Выше было показано, что минимум вязкости имеет место в эвтектических сплавах, в которых соблюдается условие $F_{A-A} > F_{A-B}$ и $F_{B-B} > F_{A-B}$, т. е. где силы связи между одноименными частицами преобладают над силами связи между разноименными. В этом случае связь между микрообластями определяется главным образом взаимодействием типа АВ, межчастичное взаимодействие этих участков ослаблено, что облегчает процесс вязкого течения жидкости.

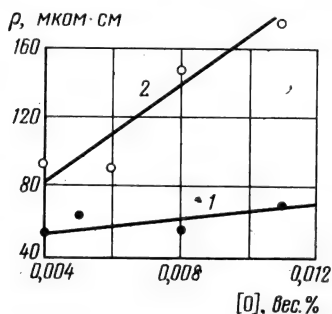


Рис. 80. Влияние содержания кислорода на электросопротивление никеля в твердом и жидком состояниях

1 — 1000° С; 2 — 1450

Минимум на изотермах вязкости и электросопротивления при 1,3—1,4% С (эвтектическая точка) можно связать с тем, что при плавлении сохраняется структура ближнего порядка, свойственная твердому эвтектическому сплаву, причем добавление как никеля, так и углерода увеличивает число сильных одноименных связей и способствует возрастанию вязкости. После достижения эвтектической концентрации характер вязкого течения изменяется: начиная с этого момента он определяется углеродистыми образованиями. Это можно видеть и по концентрационной зависимости свободной энергии активации вязкого течения.

Дополнительные сведения о строении жидких сплавов никеля с углеродом можно получить, анализируя результаты измерения электросопротивления. Как видно из рис. 78 (б), электросопротивление сплавов непрерывно возрастает вплоть до 1,0% С, причем темп изменения электросопротивления после ~0,25% С резко увеличивается. Наличие пологого начального участка объясняется, по-видимому, раскисляющим действием углерода, ибо, как показали измерения, электросопротивление никеля существенно зависит от содержания кислорода (рис. 80), причем эта зависимость значительно более резкая в жидком состоянии, чем в твердом, что связано с большей растворимостью кислорода в жидком никеле. Кроме того, при охлаждении часть кислорода выделяется в

виде крупных включений, не оказывающих влияния на распространение волны проводимости. Дальнейшее увеличение электросопротивления, начиная с 0,25 и до 1,0% С, несомненно связано с образованием раствора углерода в никеле.

Известно, что электросопротивление твердых растворов возрастает как вследствие искажения решетки растворителя при внедрении в нее чужих атомов, так и вследствие химического взаимодействия [47]. Изменение электросопротивления жидких растворов обусловлено воздействием только последнего фактора. Это обстоятельство вносит существенные отличия в характер изменения концентрационной зависимости электросопротивления. Так, например, твердые эвтектические сплавы отличаются, как правило, более высоким электросопротивлением в связи с тем, что в эвтектической смеси заметно сказываются искажения решетки по границам фаз, а также эффект неблагоприятного (поперечного) расположения кристаллов фазы с низкой проводимостью. В жидком эвтектическом сплаве структурные ограничения отсутствуют, и основное влияние на величину проводимости оказывает межчастичное взаимодействие. Менее резкое изменение проводимости в твердых эвтектических сплавах можно объяснить тем, что структурные факторы в данном случае способствуют уменьшению проводимости, а ослабление химического взаимодействия между разноименными частицами, характерное для жидких эвтектических сплавов, напротив, увеличивает проводимость. Начиная с эвтектической концентрации силы связи между одноименными частицами превышают силы связи типа А — В, в связи с чем увеличиваются число и размер микрогруппировок углерода, что проявляется в резком возрастании электросопротивления заэвтектических сплавов вследствие дополнительного рассеяния электронов на микрогруппировках. Известно, что рассеяние электронов возможно лишь в том случае, если размер частиц равен 10^{-7} — 10^{-6} см, т. е. если он близок к длине волны проводимости. Следовательно, и размеры микрогруппировки углерода должны быть такого же порядка.

Итак, на основании проведенного исследования можно утверждать, что в строении жидких сплавов систем Fe — С и Ni — С наблюдается аналогия. Характерной особенностью сплавов типа Me — С является образование микрогруппировок углерода, что отражается на изотермах структурно-чувствительных свойств: на них появляются почти горизонтальные участки, соответствующие периоду накопления и укрупнения микрогруппировок. После достижения определенной концентрации физические свойства расплава определяются количеством и размерами микрогруппировок. Второй общей особенностью этих сплавов является гистерезис свойств при нагреве и охлаждении, причем наличие гистерезиса удовлетворительно можно объяснить лишь с позиций микрогетерогенности расплавов типа Me — С.

§ 4. Влияние кислорода на вязкость и плотность жидкого железа

Выше было высказано предположение, что вязкость железоуглеродистых расплавов существенно зависит от содержания кислорода. Влияние кислорода на вязкость жидкого железа изучалось в [86] и [87], но результаты этих работ противоположны. Следовательно, необходимы дополнительные исследования, тем более что вопросам методики в [87] не уделялось должного внимания. В частности, вызывает сомнение возможность получения в печи с графитовым нагревателем, где всегда имеется слабовосстановительная атмосфера (главным образом за счет газов, выделяющихся из графита при нагревании), железа, содержащего 0,24% O.

Специальные опыты, поставленные нами¹ с целью установления возможности предельного насыщения железа кислородом при введении окиси железа в шихту, показали, что независимо от количества Fe_2O_3 в исходной шихте предельная концентрация кислорода в печи сопротивления с графитовым нагревателем не превышает 0,01—0,02% при достаточно длительных выдержках. Вызывает также сомнение допустимость использования тиглей из магнезита при измерении вязкости жидкого железа, как это сделано в [87]. Известно [88], что взаимодействие $\text{MgO} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{Mg}$ приводит к существенному возрастанию содержания кислорода в металле, так что полученные в [87] политермы вряд ли соответствуют концентрации кислорода, определенной до опыта. По-видимому, политермы отражают изменение вязкости не только с температурой, но и с концентрацией. Методика, принятая в данной работе, учитывала перечисленные выше возможности ошибок, в частности, содержание кислорода в сплавах определялось до и после эксперимента. Кроме того, тщательно проверялась возможность взаимодействия расплава с корундовым тиглем. С этой целью железо выдерживали длительное время при постоянной температуре, непрерывно измеряя вязкость. Как оказалось, стабильное значение вязкости устанавливается уже после 10—20 мин. выдержки. О разрушении тигля можно судить также по увеличению количества включения корунда и шпинели на шлифах. Однако металлографический анализ свидетельствует о практически полном отсутствии этого процесса даже после выдержки 4 часа при 1700° С. Таким образом, в условиях наших экспериментов на изменение вязкости при нагреве меньше накладываются побочные процессы. Помимо измерений вязкости определяли также плотность расплавов Fe — O, что дало возможность судить о строении расплавов по результатам независимых измерений. Методика измерений вязкости и плотности описана

¹ При участии дипломника А. Куприянова.

ранее. Результаты измерений представлены в табл. 5.1 и на рис. 81.

Как видно из этой таблицы, увеличение содержания кислорода от 0,003 до 0,009% приводит к резкому возрастанию вязкости. Этот результат совпадает с данными [86] и противоречит работе [87], по-видимому, по указанным выше причинам.

Кроме того, кислород оказывает влияние и на плотность расплава, особенно при температуре ниже 1650°C . Это обстоятельство также не учитывалось в работе [87].

Располагая данными относительно плотности и кинематической вязкости расплавов системы Fe—O, можно определить величину динамической вязкости, а также найти концентрационную зависимость энергии активации вязкого течения (см. рис. 81). Экстраполяция прямой, представленной на рис. 81, до нулевой концентрации позволяет получить значение энергии активации вязкого течения «чистого» железа. Оказалось, что энергия активации должна иметь величину, близкую к $9,8 \text{ ккал/г-атом}$. В работе [89], где измерялась вязкость весьма чистого железа, энергия активации определена равной $8,5 \text{ ккал/моль}$.

Интересно отметить два факта. Во-первых, политермы вязкости всех исследованных сплавов характеризуются гистерезисом, что свидетельствует о развитии процессов агрегации и диссоциации частиц в расплаве; во-вторых, политермы плотности при 1650°C сближаются (рис. 82).

Эти данные можно трактовать как следствие изменения структуры ближнего порядка в жидком железе, в результате чего темп изменения свободного объема после 1680°C нарушается. Сведения относительно структурных единиц вязкого течения расплавов Fe—O можно получить, полагая, что вся энергия

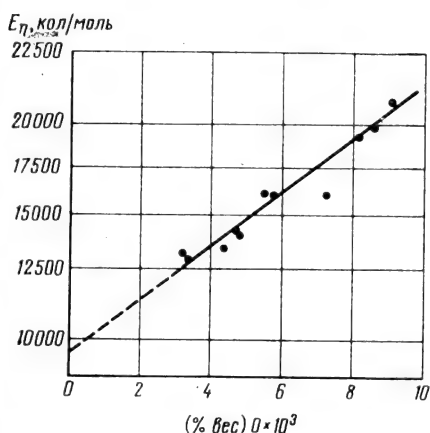


Рис. 81. Влияние кислорода на энергию активации вязкого течения

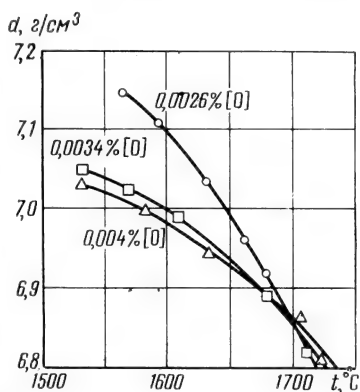


Рис. 82. Политермы плотности сплавов железа с кислородом

Таблица 5.1

Влияние кислорода на вязкость жидкого железа

[O], %	T, °C	ν , см	d , г/см ³	$\eta \cdot 10^2$ пз	E, ккал/моль
0,0032	1600	0,770	7,02	5,405	13300
	1650	0,670	6,97	4,670	
	1700	0,620	6,92	4,290	
	1750	0,580	6,85	3,970	
0,0033	1600	0,720	7,02	5,054	13000
	1650	0,660	6,97	4,58	
	1700	0,610	6,92	4,22	
	1750	0,610	6,85	4,17	
0,0044	1600	0,820	6,98	5,72	13400
	1650	0,730	6,94	5,06	
	1700	0,695	6,86	4,76	
	1750	0,665	6,75	4,43	
0,0047	1600	0,840	6,98	5,85	14100
	1650	0,750	6,94	5,20	
	1700	0,705	6,86	4,83	
	1750	0,675	6,75	4,48	
0,0047	1600	0,915	6,98	6,40	13980
	1650	0,825	6,94	5,72	
	1700	0,750	6,86	5,14	
	1750	—	—	—	
0,0055	1600	1,000	6,97	6,97	15900
	1650	0,865	6,93	6,00	
	1700	0,805	6,90	5,55	
	1750	0,770	6,88	5,27	
0,0056	1600	1,000	6,97	6,97	159000
	1650	0,995	6,93	6,90	
	1700	0,865	6,90	5,96	
	1750	0,850	6,88	5,56	
0,0072	1600	1,080	6,97	7,50	15800
	1650	0,965	6,93	6,70	
	1700	0,860	6,90	5,94	
	1750	0,810	6,88	5,56	
0,0081	1600	1,150	6,92	7,99	19400
	1650	1,000	6,85	6,83	
	1700	0,820	6,85	5,62	
	1750	0,745	6,80	5,06	

Таблица 5.1 (окончание)

[O], %	T, °C	ν , сст	d , г/см ³	$\eta \cdot 10^3$ пз	E, ккал/моль
0,0086	1600	1,150	6,92	7,99	19400
	1650	1,000	6,85	6,83	
	1700	0,820	6,85	5,62	
	1750	0,745	6,80	5,06	
0,0091	1600	1,200	6,92	8,30	21700
	1650	1,030	6,83	7,05	
	1700	0,970	6,85	6,65	
	1750	0,940	6,80	6,40	

активации вязкого течения расходуется на образование дырки ($E_{в.т} = 4\pi r^2 \sigma N$), отсюда следует, что с увеличением содержания кислорода от 0,003 до 0,009% размер единиц вязкого течения возрастает до 2,56 Å, т. е. уже при концентрациях кислорода порядка 0,009% основной вклад в энергию активации вязкого течения принадлежит кислороду, что необходимо учитывать при рассмотрении строения железоуглеродистых расплавов, которые всегда являются фактически сплавами тройной системы Fe—C—O.

§ 5. Магнитная восприимчивость жидких сплавов системы Fe—C

Результаты измерения магнитной восприимчивости железоуглеродистых расплавов представлены в табл. 5.2 и на рис. 83. Методика измерения описана выше. Основная методическая трудность заключалась в изменении положения образца по высоте поля в результате газовыделения. Этого удалось избежать тщательной дегазацией образцов в вакууме, а также применением тиглей с донным отверстием диаметром около 0,8—1,0 мм. Поскольку поверхностное натяжение железоуглеродистых расплавов значительно, а вес образца не превышает 2 г, то вытечь через отверстие диаметром 1,0 мм металл не может. Газы, не выделяющиеся при нагреве, свободно удаляются через отверстие указанных размеров. Как видно из рис. 84, даже при условии меньшей точности эксперимента при исследовании железоуглеродистых расплавов можно считать, что последние подчиняются закону Кюри — Вейсса. Это дает возможность вычислить константы θ_p и C для различного состава.

Приступая к обсуждению результатов, следует отметить, что концентрационная зависимость магнитной восприимчивости в

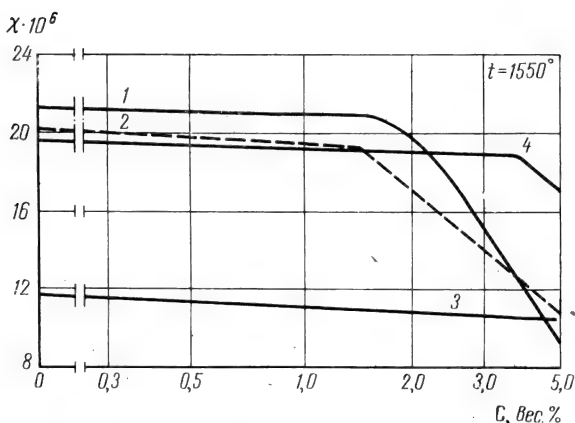


Рис. 83. Изотермы магнитной восприимчивости сплавов системы Fe—C ($T = 1530^\circ\text{C}$)

1 — система Fe—C, наши данные; 2 — то же [32];
3 — система Mn—C [32]; 4 — система Fe—C [32]

системе Fe—C была получена нами еще в 1959 г. [44], однако отсутствие надежных данных по плотности расплавов затрудняло окончательную обработку данных. Кроме того, упомянутые измерения не с чем было сравнивать, так как ранее подобные работы не производились. Ныне опубликовано исследование Э. Л. Дубинина [32], в котором магнитным методом изучено строение расплавов ряда систем на основе железа, причем, использовалась установка, аналогичная нашей.

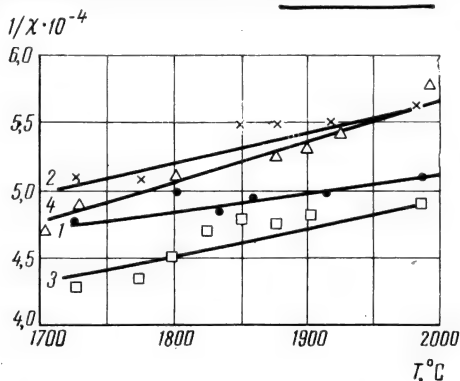


Рис. 84. Политермы магнитной восприимчивости в координатах

1 — 0,41% C; 2 — 0,72%;
3 — 1,19; 4 — 1,5

Результаты, полученные в [32] и нами представлены на рис. 83. Как видно из этого рисунка, они хорошо согласуются. Таким образом, сделанный ранее основной вывод о независимости магнитной восприимчивости в сплавах Fe—C до определенной концентрации подтвержден более поздними исследованиями. Подобный ход

Таблица 5.2

Магнитная восприимчивость сплавов системы железо — углерод

Температура		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^4$	Температура		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^4$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$			$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$		
Содержание углерода 0,41%							
1080	1353	22,8	4,37	1500	1773	23,1	4,32
1170	1443	23,8	4,20	1525	1798	21,8	4,57
1220	1493	22,0	4,55	1550	1823	21,2	4,71
1250	1523	22,0	4,55	1580	1853	21,0	4,76
1275	1548	22,3	4,48	1600	1873	21,3	4,70
1320	1593	21,8	4,60	1630	1903	21,0	4,76
1340	1613	21,0	4,76	1700	1973	20,6	4,86
1370	1643	21,5	4,65	Содержание углерода 1,50%			
1400	1673	22,5	4,45	1160	1433	25,6	3,90
1450	1723	11,5	4,45	1230	1503	24,3	4,12
1525	1798	20,0	5,00	1260	1533	23,8	4,20
1560	1833	20,5	4,86	1300	1513	23,9	4,15
1590	1863	19,8	5,05	1320	1593	23,5	4,25
1610	1883	20,3	4,90	1360	1633	23,0	4,33
1660	1933	20,1	4,96	1390	1663	21,6	4,62
1700	1973	19,8	5,05	Содержание углерода 0,72%			
Содержание углерода 0,72%				1440	1713	21,8	4,60
1120	1393	22,3	4,48	1460	1733	19,6	5,10
1175	8	22,6	4,42	1500	1773	19,5	5,12
1220	1493	22,2	4,50	1540	1813	20,0	5,00
1275	1548	22,0	4,55	1560	1833	18,0	5,55
1325	1598	21,5	4,65	1580	1853	18,0	5,55
1360	1633	22,0	4,55	1600	1873	18,0	5,55
1400	1673	22,2	4,50	1640	1913	18,0	5,55
Содержание углерода 1,19%				1700	1873	17,6	6,67
1075	1348	24,5	4,06	Содержание углерода 2,32%			
1175	1448	24,0	4,16	1040	1313	28,4	3,52
1225	1498	23,8	4,20	1125	1398	27,4	3,66
1260	1533	23,6	4,25	1080	1353	18,8	3,46
1310	1583	23,4	4,27	1180	1453	27,2	3,68
1340	1613	23,3	4,28	1200	1473	26,0	3,84
1375	1648	23,8	4,20	1240	1513	25,8	3,88
1400	1673	23,8	4,20	1300	1573	25,0	4,00
1425	1698	23,5	4,25	1300	1573	23,5	4,25
1450	1723	23,5	4,25	1320	1593	23,2	4,31

Таблица 5.2 (окончание)

Температура		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^{-4}$	Температура		$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^{-4}$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$			$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$		
1350	1623	23,5	4,25	1350	1628	20,0	5,00
1400	1673	21,7	4,60	1380	1653	19,6	5,10
1450	1723	21,0	4,76	1420	1693	19,5	5,12
1500	1773	20,2	4,95	1440	1713	18,0	5,55
1550	1823	19,4	5,15	1490	1763	17,5	5,72
1570	1843	19,0	5,26	1510	1783	17,4	5,75
1600	1873	18,5	5,40	1625	1898	16,0	6,25
1700	1973	17,0	5,87	1700	1973	15,0	6,67
<i>Содержание углерода 1,50%</i>				<i>Содержание углерода 4,72%</i>			
1420	1693	21,5	4,65	1140	1413	22,4	4,46
1460	1733	21,2	4,72	1175	1448	17,0	5,86
1520	1793	19,6	5,12	1200	1473	15,0	6,67
1600	1873	18,8	5,32	1250	1523	13,0	7,70
1620	1893	18,4	5,43	1375	1648	13,5	7,40
1650	1923	18,0	5,55	1450	1723	11,8	8,50
1700	1973	17,4	5,75	1490	1763	13,9	7,20
<i>Содержание углерода 3,64%</i>				1540	1813	12,6	7,95
1080	1353	31,4	3,18	1570	1843	12,4	8,05
1100	1373	29,4	3,40	1650	1923	11,4	8,76
1220	1493	26,5	3,78	1700	1973	11,0	9,10
1270	1543	25,2	3,96	<i>Содержание углерода 4,58%</i>			
1350	1623	25,0	4,00	1040	1313	33,0	3,03
1400	1673	24,0	4,16	1080	1353	30,2	3,31
1470	1743	23,2	4,30	1120	1393	29,1	3,44
1520	1793	24,0	4,16	1180	1458	26,4	3,78
1560	1833	22,8	4,36	1220	1493	25,8	3,88
1580	1853	22,2	4,50	1260	1533	25,6	3,90
1620	1893	22,1	4,52	1300	1573	23,3	4,30
1700	1973	21,5	4,66	1325	1593	23,6	4,24
<i>Содержание углерода 2,90%</i>				1360	1633	23,2	4,31
1070	1343	24,4	4,10	1400	1673	23,5	4,25
1100	1373	24,1	4,15	1425	1698	21,8	4,58
1150	1423	23,5	4,26	1460	1733	21,4	4,67
1200	1473	23,2	4,31	1520	1798	21,2	4,72
1230	1503	21,2	4,72	1550	1823	20,5	4,88
1280	1553	20,4	4,90	1580	1853	21,0	4,76
1320	1593	20,2	4,95	1600	1873	19,5	5,12
				1625	1898	19,5	5,12
				1700	1973	18,5	5,40

изотерм магнитной восприимчивости свойствен лишь сплавам железа. Действительно, магнитная восприимчивость, например, в системе $Mn-C$ монотонно уменьшается по мере обогащения сплава углеродом (см. рис. 83). Независимость магнитной восприимчивости до $\sim 2\%$ С можно было бы трактовать как результат взаимной компенсации двух противоположно направленных процессов: уменьшения восприимчивости вследствие акцепторно-донорного взаимодействия, в связи с чем уменьшается нескомпенсированность электронов и увеличиваются межатомные расстояния, что согласно кривой Бате должно привести к возрастанию магнитной восприимчивости, поскольку по мере уменьшения плотности параметр R_{3d} и обменная энергия увеличиваются, но при концентрации более $2,0\%$ количество микрогруппировок углерода, т. е. слабой магнитной составляющей, резко увеличивается, что и вызывает снижение магнитной восприимчивости расплава.

По сути дела, аналогичная точка зрения высказана и в [32], где предполагается, что изменение хода изотерм магнитной восприимчивости вызвано преобладанием неполной молекулярной смешиваемости. Последняя возникает вследствие того, что атомы углерода отдают свои электроны на достройку d -оболочки железа и увеличивают тем самым электронную плотность вокруг атомов железа. Дальнейшее размещение атомов углерода вблизи железа становится затруднительным, и в чугунах появляются богатые углеродом флюктуации, на базе которых возможна кристаллизация графита [48].

Однако такая точка зрения не согласуется с резким снижением магнитной восприимчивости после 2% , ибо в этом случае следовало бы ожидать монотонного изменения магнитной восприимчивости. Так, например, сплав с $5 \text{ вес.}\% \text{ С}$ должен обладать восприимчивостью порядка $0,95 \cdot 20 + 0,05 \cdot 0,5 = 19,02 \text{ ед.}$, в то время как его фактическая восприимчивость не превышает при этой концентрации $12-14 \text{ ед.}$ (см. рис. 83). Вывод о наличии химического взаимодействия в разбавленных растворах противоречит слабому изменению энергии активации вязкого течения в $Fe-C$ расплавах [38, 42]. Как уже упоминалось выше, компрессия в $Fe-C$ расплавах не наблюдается ни при каких концентрациях. Наконец, при наличии химического взаимодействия в малоуглеродистых расплавах следует ожидать резкого снижения магнитной восприимчивости, однако, по нашим данным, величина χ не изменяется до $1,7-2,3\% \text{ С}$, а по данным [32] изменяется незначительно. По-видимому, правильней объяснить нарушение хода изотерм магнитной восприимчивости изменением структуры ближнего порядка расплава и приобретением им структуры типа $\gamma-Fe$. Последняя, как известно (см. выше), отличается более низкой магнитной восприимчивостью. Перечислим несколько фактов в пользу этого вывода: 1) в расплавах $Mn-C$, где не происходит изменения структуры ближнего порядка, концентрационная за-

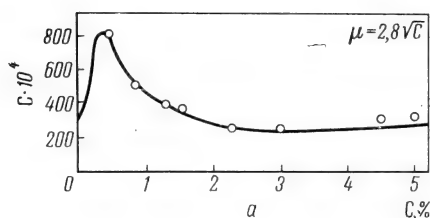
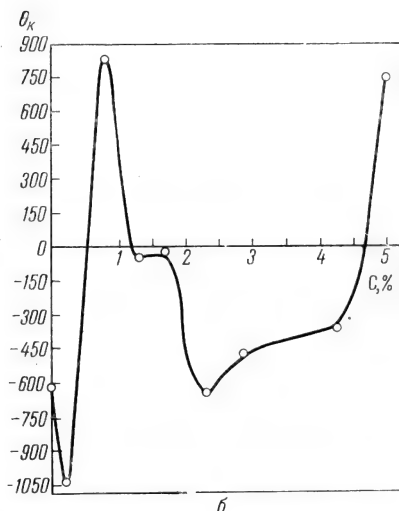


Рис. 85. Концентрационная зависимость констант C (а) и θ (б) жидких сплавов системы Fe—C



висимость магнитной восприимчивости имеет монотонный характер; 2) резкое и неаддитивное уменьшение χ после 2% не может быть следствием постепенного увеличения электронной плотности и связанных с этим затруднений в растворении углерода; 3) перелом и резкое снижение χ наблюдаются во всех исследованных ныне бинарных системах на основе железа (см. рис. 83). Подтверждение этих выводов можно получить при рассмотрении концентрационной зависимости констант θ_p и C , которая приведена на рис. 85.

Зависимость θ_p от состава имеет сложный характер, тем не менее на этой кривой можно выявить точки, соответствующие изменениям в структуре расплава (0,5; 2,0; 4,3%). Как видно из данных, приведенных на рис. 85, в жидком железе преобладает отрицательное взаимодействие между магнитно-активными электронами. При легировании углеродом характер взаимодействия меняется (до 0,5% C), начиная с 0,5% и вплоть до эвтектики имеет место отрицательное взаимодействие между электронами. Ход концентрационной зависимости постоянной θ_p резко изменяется вблизи 2,0% C: после 2,0% C величина θ_p уменьшается. В заэвтектических сплавах эта константа меняет знак и становится положительной. Изменение знака постоянной θ_p свидетельствует о присутствии в жидкой фазе комплексов с ферро-антиферромагнитным взаимодействиями. Аналогичное явление отмечено ранее для сплавов Mn—C [49], где установлено не только сохранение ближнего порядка, но и наличие комплексов с различным характером обменного взаимодействия. Следуя за [49], можно полагать, что характер взаимодействия в заэвтектических сплавах системы Fe—C существенно меняется в связи с

образованием углеродистых группировок. Качественно к такому же выводу приводит и рассмотрение зависимости величины магнитного момента $\mu = 2,84 \sqrt{C}$ от концентрации (рис. 85а), так как уменьшение магнитного момента свидетельствует об усилении ковалентных связей и развитии процессов ассоциации. Судя по приведенным ранее данным, можно утверждать, что процесс ассоциации атомов железной основы заканчивается в районе 1,7—2,0% С.

§ 6. Термохимия сплавов железа с углеродом в твердом и жидком состояниях

Термохимические измерения менее чувствительны к загрязнению образца, влиянию поверхностных пленок и прочих помех, которые могут в какой-то мере исказить результаты измерений вязкости, поверхностного натяжения, плотности и других структурно-чувствительных свойств. Однако надежные сведения о теплосодержании, теплоте образования, теплоемкости железо-углеродистых расплавов, охватывающие интервал концентраций, отсутствуют. По этим причинам экспериментально было определено¹ теплосодержание сплавов системы Fe—C в диапазоне от 1000 до 2000°С. Конструкция использовавшегося нами высокотемпературного адиабатического калориметра описана ниже.

Калориметр состоит из печи сопротивления и собственно калориметра (рис. 86).

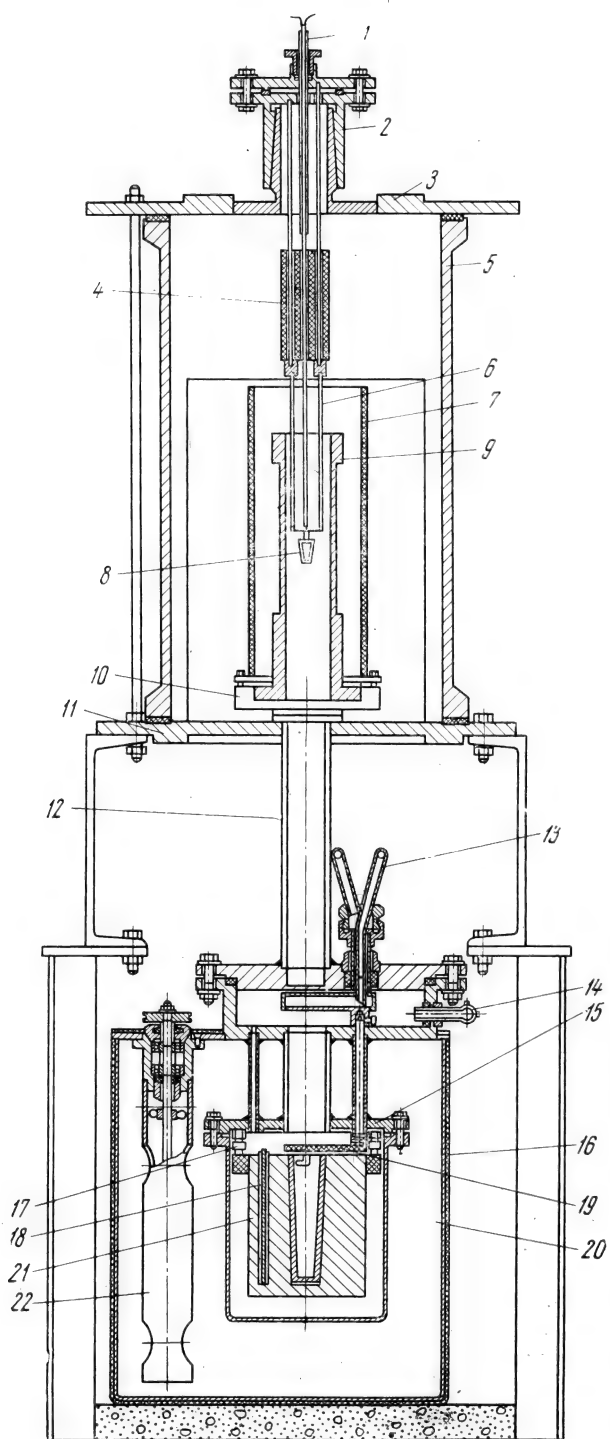
В нижней части печь снабжена водоохлаждаемой заслонкой, экранирующей нагреватель, и заслонкой из эбонита 19, находящихся на одной оси.

В верхней части печи через вильсоновское уплотнение шлифа проходит термопара 1 и два электрода из нержавеющей стали, заканчивающиеся молибденовыми стержнями 6.

Электроды термопары впаяны в стеклянную трубку, выведенную из печи через сальниковое уплотнение. Отсчет температуры производится с помощью потенциометра, что позволяет измерять температуру с точностью до 0,5°С.

Тигель с металлом 8 располагается в изотермической зоне печи во внешнем тигле из молибденовой фольги, который подвешивается к электродам из молибдена на тонкой вольфрамовой проволоке. Тигель закрыт корундовой крышкой, препятствующей осаждению металла на горячем спае термопары при нагреве. Длина изотермической зоны печи составляет 30 мм, а высота металла всего 5—7 мм. Для каждого нагревателя проверяли длину изотермической зоны и изменяли в соответствии с этим положение тигля. Для сбрасывания образца в блок калориметра

¹ Совместно с С. Н. Макаровой. Изв. АН СССР. Металлы 1967, № 2.



необходимо пережечь проволоку подвески. Основной частью калориметра является массивный медный блок 21 весом около 10 кг. В блоке имеются также три симметричных гнезда с нарезкой и периферийное отверстие для калибровочного нагревателя 18, который изготовлен из манганиновой проволоки, бифилярно намотанной на корундовую трубку. Изоляция осуществляется с помощью шеллака и папиросной бумаги. Гнездо нагревателя заполнено сплавом Вуда, что обеспечивает хороший отвод топлива. Общее сопротивление нагревателя составляет примерно 100 ом. Блок подвешивается к крышке стакана калориметра 15 с помощью трех эбонитовых болтов с правой и левой резьбой 17. Оболочка калориметра погружена в бак с водой, перемешиваемой пропеллерной мешалкой 22, вращающейся со скоростью 120 об/мин от электромотора. В бак поступает горячая и холодная вода. Регулируя расход горячей и холодной воды, можно свести теплообмен между блоком и оболочкой к нулю. Термометр Бекмана позволяет измерить температуру воды с точностью до $0,001^{\circ}$. Разность температур блока и оболочки измеряется восемью дифференциальными медь-константановыми термопарами, объединенными в термостолбик, причем горячие спаи термопар наклеены на крышку оболочки, на внешнюю поверхность блока на торцы блока (рис. 87). На боковой поверхности блока бифилярно намотана медная проволока диаметром 0,05 мм, которая служит термометром сопротивления. Поверхность блока оклеена папиросной бумагой. Слой медной фольги служит для уменьшения теплообмена за счет теплоизлучения. Холодные концы термостолбика, а также потенциометрические и токовые вводы термометра сопротивления и калибровочного нагревателя выведены через грибовое уплотнение. Как показывает опыт, медный термометр сопротивления дает устойчивые показания и вполне может заменить платиновые термометры.

Измерение разности температур между блоком и крышкой осуществляется с помощью зеркального гальванометра М-21 с чувствительностью $2 \cdot 10^{-9}$ а/мм. Гальванометр шунтируется переменным сопротивлением, что позволяет изменять его чувствительность в процессе измерений. Отсчеты производятся по шкале, цена деления которой определена равной $0,0027^{\circ}$ С на 1 мм. Изменение сопротивления термометра фиксируется потенциометром ППТН-1 путем сравнения падения напряжения на образ-

Рис. 86. Общий вид адиабатического высокотемпературного калориметра

1 — термопара; 2 — шлиф; 3 — верхняя крышка печи; 4 — направляющая из магнетита; 5 — кожух печи; 6 — молибденовые стержни; 7 — экраны; 8 — тигель с металлом; 9 — нагреватель; 10 — токоподводы; 11 — нижняя крышка печи; 12 — направляющая труба; 13 — водоохлаждаемая заслонка; 14 — грибовое уплотнение; 15 — крышка стакана калориметра; 16 — бак с водой; 17 — эбонитовые болты; 18 — калибровочный нагреватель; 19 — заслонка из эбонита; 20 — стакан; 21 — блок калориметра; 22 — мешалка

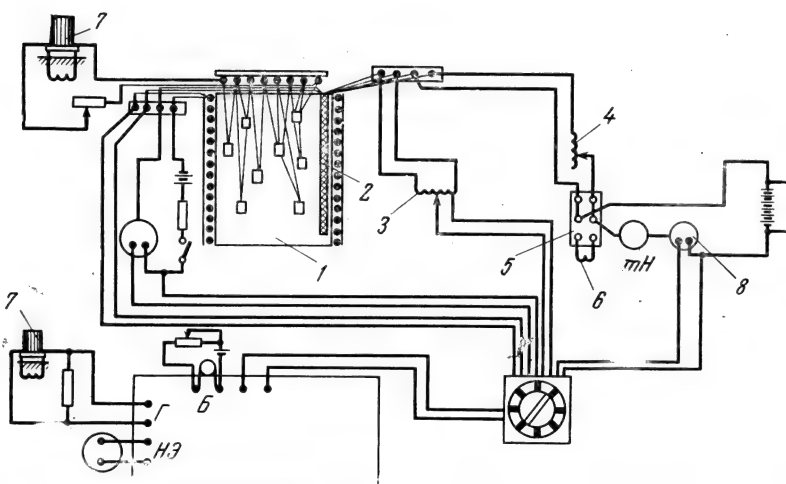


Рис. 87. Электрическая схема калориметра при градуировке по калибровочному нагревателю

1 — блок у калориметра; 2 — нагреватель; 3 — делитель напряжения; 4 — магазин сопротивлений; 5 — переключатель; 6 — балластное сопротивление; 7 — миллиамперметр; 8 — нормальное сопротивление

цовой катушке сопротивления (R_0) и на термометре (R_x) с точностью до 0,0001 мв. Калибровка калориметра складывается из установления цены деления шкалы зеркального гальванометра, определения константы радиации и нахождения водяного эквивалента калориметра.

Первая операция осуществляется следующим образом: после выдержки калориметра при постоянной температуре 10 мин. производится отсчет показаний зеркального гальванометра термостолбика и термометра Бекмана, настроенного на 25° С. Затем в оболочку вводится небольшое количество горячей воды и фиксируется изменение показаний обоих приборов. В результате ряда измерений найдено, что цена деления шкалы гальванометра соответствует 0,002758°.

Определение константы радиации K основано на использовании закона Ньютона.:

$$K = V / \Delta T_{\phi},$$

где V — скорость охлаждения калориметра; ΔT_{ϕ} — разность температур блока и оболочки.

Определение константы радиации производится при нулевых показаниях термометра Бекмана и гальванометра термостолбика, затем температуру блока с помощью нагревателя повышают на

0,5° С, непрерывно поддерживая температуру оболочки постоянной (подавая холодную воду). Наблюдения за радиацией производят 3 час., причем через каждые 30 мин. записываются показания зеркального гальванометра.

Для определения водяного числа калориметра лучше пользоваться калибровочным нагревателем, а не эталоном, хотя последний метод проще. Для оценки водяного числа необходимо добиться теплового равновесия между блоком и оболочкой, установив температуру 25° С, которой отвечает нулевое показание термостолбика и термометра Бекмана. Калибровочный нагреватель питался от батареи аккумуляторов с общей емкостью 90 а/час., причем, перед калибровкой для стабилизации тока аккумуляторы в течение нескольких часов разряжались на балластное сопротивление, равное по величине сопротивлению нагревателя. В цепь нагревателя включены также миллиамперметр, магазин сопротивления и образцовая катушка с сопротивлением 0,1 абс. ом (см. рис. 87). Сила тока, протекающего через нагреватель, фиксируется по падению напряжения на образцовом сопротивлении с помощью потенциометра ППТН-1; в качестве нуля-прибора использовался зеркальный гальванометр М-21. Напряжение на калибровочном нагревателе измеряется также на потенциометре ППТН-1, включенном через делитель напряжения. Перед калибровкой выдерживается в течение 10 мин. адиабатический режим. Количество тепла, введенное в нагреватель, определяется по закону Джоуля-Ленца $Q = 0,23 I I \tau$. Ток и напряжение на калибровочном нагревателе определяются каждые 5 мин.; для уменьшения теплопотерь перепад температур между блоком и оболочкой должен быть минимальным, что фиксируется зеркальным гальванометром термостолбика.

Порядок проведения экспериментов на калориметре был принят следующим: блок калориметра с помощью специального нагревателя доводится до температуры приблизительно 25° С. Производится выверка оси калориметра по отвесу. После откачки системы форвакуумным насосом калориметр заполняется гелием, очищенным в адсорбционной колонке, заполненной активированным углем, затем, регулируя подачу горячей и холодной воды, добиваются адиабатических условий теплообмена. Адиабатический режим необходимо поддерживать и во время выдержки металла при заданной температуре. Во время выдержки фиксируется начальное показание термометра сопротивления.

По окончании выдержки открываются заслонки и одновременно пережигается нить, на которой висит образец, а печь отключается. Изменение температуры блока в результате падения образца компенсируется добавлением горячей воды, при этом в течение 20—30 мин. условия теплообмена между блоком и оболочкой должны быть близки к адиабатическим. После окончания главного периода фиксируют показания термометра сопротивления, затем,

пользуясь градуировочной кривой, по изменению сопротивления определяется количество тепла, внесенного в калориметр. Исключая из этой величины теплосодержание корундового и молибденового тиглей, можно определить теплосодержание образца при заданной температуре.

Погрешность метода оценена величиной порядка $\pm 5\%$. При измерении температуры вольфрам-вольфрамрениевой термопарой вносилась поправка на температуру холодных концов, которая не превышала 0,20 мв. Предварительными экспериментами было оценено теплосодержание тигля и его крышки при различных температурах.

Водяное число калориметра, в данной серии экспериментов, полученное в результате нескольких повторных опытов, оказалось равным 765,86 ккал/град. Периодически в процессе опытов проверялась протяженность изотермической зоны печи, чтобы избежать перепада температур по длине образца. По описанной методике измерено теплосодержание синтетических железоуглеродистых сплавов, содержащих 0,01; 0,1; 0,55; 1,25; 2,44; 3,18; 3,9; 4,08% С. Содержание других примесей было незначительным.

Сплавы выплавлялись в вакуумной индукционной печи. Опыты в калориметре проводили в атмосфере гелия. Исследуемый сплав помещался в корундовый тигелек, который сверху закрывался крышкой из алунда. Периодически через 5—7 опытов, производились калибровочные измерения на чистой меди. Рассчитанное по результатам измерений теплосодержание твердой меди находится в удовлетворительном согласии с результатами наиболее надежных измерений [90, 93].

Результаты измерений. Теплосодержание железа от 1100 до 1800° К, по нашим данным, близко к результатам работы [92].

Ниже представлено изменение теплоты плавления в зависимости от температуры начала плавления сплавов системы Fe—С, содержащих до 4,08% С.

Содержание С, %	0,01	0,10	0,55	1,25	2,44	3,18	3,90	4,08
Температура, °С								
начала плавления	1534	1470	1435	1300	1153	1153	1153	1153
конца плавления	1534	1525	1490	1445	1350	1275	1192	1170
<i>q</i> , кал/г	63,0	12,0	10,0	17,0	21,0	13,0	8,0	7,0

Основываясь на этих данных построена концентрационная зависимость теплосодержания, а также концентрационная зависимость теплоты образования. Под последней понимается разность между теплосодержанием сплава, определенным экспериментально и вычисленным по правилу аддитивности. Наконец, располагая величиной теплосодержания при разных температурах, можно определить и концентрационную зависимость условной теплоты

плавления, понимая под этим разность между теплосодержанием сплава в твердом и жидком состояниях при экстраполяции соответствующих кривых до температуры, отвечающей точке ликвидуса. Для чистого железа теплота плавления, по нашим данным, составляет $q_{\text{Fe}} = 63 \text{ кал/г}$, что близко к определениям других авторов ($q = 65 \text{ кал/г}$) [91, 92].

Т а б л и ц а 5.3

Теплосодержание и теплоемкость железоуглеродистых расплавов

Содержание С, %	$\Delta H_{\text{ТВ}}$, кал/г	Интервал температур, °С	$\Delta H_{\text{Ж}}$, кал/г
Fe (чистое)	$205 \pm 0,1 \text{ т}$	1400—1534	$7,2 \pm 0,2 \text{ т}$
0,55	$-147,3 \pm 0,287 \text{ т}$	1000—1350	$-340 \pm 0,45 \text{ т}$
1,25	$-109 \pm 0,28 \text{ т}$	1000—1300	$-162,5 \pm 0,35 \text{ т}$
2,44	$-172 \pm 0,358 \text{ т}$	900—1100	$-238,3 \pm 0,412 \text{ т}$
3,18	$-148 \pm 0,33 \text{ т}$	900—1200	$-241,8 \pm 0,405 \text{ т}$
3,90	$-166 \pm 0,33 \text{ т}$	900—1150	$-238 \pm 0,4 \text{ т}$
4,08	$-123 \pm 0,333 \text{ т}$	900—1150	$-309,4 \pm 0,504 \text{ т}$

Т а б л и ц а 5.3 (окончание)

Содержание С, %	Интервал температур, °С	$C_p^{\text{ТВ}}$, кал/г. град	$C_p^{\text{Ж}}$, кал/г. град	$\Delta C_p / \Delta C_{p_{\text{ТВ}}}$
Fe (чистое)	1600—1750	0,100	0,20	2,00
0,55	1500—1800	0,287	0,45	1,57
1,25	1500—1800	0,280	0,35	1,25
2,44	1350—1750	0,358	0,413	1,16
3,18	1300—1800	0,330	0,405	1,23
3,90	1250—1800	0,330	0,40	1,21
4,08	1250—1750	0,333	0,504	1,53

В табл. 53 собраны эмпирические полиномы, определенные обычным способом, описывающие изменение теплосодержания с температурой в твердом и жидком состоянии. Форма уравнений, описывающая ход теплосодержания, одинакова для всех сплавов:

$$\Delta H_{T_i}^T = -a + bT.$$

Дифференцирование последнего уравнения по температуре дает возможность оценить величину истинной теплоемкости, которая численно равна коэффициенту.

Обсуждение результатов. Полученные нами экспериментальные данные представляют интерес не только для теплофизических расчетов, но и для суждения о свойствах метал-

Т а б л и ц а 5.4

Теплота образования сплавов системы железо — углерод

Т° К	Fe	Fe+0,1% C		Fe+0,55% C		Fe+1,25% C		Fe+2,44% C		Fe + 3,18% C		Fe + 3,9% C		Fe + 4,08% C	
	Q _{экс} , ккал/г	Q _{экс} , ккал/г	Q _{обр} , ккал/г-ат	Q _{экс} , ккал/г	Q _{обр} , ккал/г-ат	Q _{экс} , ккал/г	Q _{обр} , ккал/г-ат	Q _{экс} , ккал/г	Q _{обр} , ккал/г-ат	Q _{экс} , ккал/г	Q _{обр} , ккал/г-ат	Q _{экс} , ккал/г	Q _{обр} , ккал/г-ат	Q _{экс} , ккал/г	Q _{обр} , ккал/г-ат
1100	134	100	+1,888	105	+1,61	110	1,36	125	0,623	120	0,896	115	1,167	153	-0,622
1200	155	122	+1,834	130	1,39	140	0,899	160	-0,047	155	0,256	150	0,546	186	-1,140
1300	172	145	+1,504	149	1,29	175	-0,031	195	-0,914	187,5	-0,453	182,5	-0,142	215	-1,672
1400	188	169	+1,063	171	0,98	203	-0,644	230	-1,829	223	-1,355	216	-0,921	254	-2,682
1500	205	195	+0,566	199	0,39	235	-1,416	267	-2,796	267	-2,62	257,5	-2,035	305	-4,229
1600	220	220	+0,0154	232	-0,56	262	-2,026	308	-4,053	299	-3,393	295	-3,043	364	-6,237
1700	247	254	-0,371	290	-2,23	308	-3,015	350	-4,78	339	-3,99	335	-3,626	418	-7,472
1800	256	335	-4,342	360	-4,97	374	-5,994	393	-6,433	383	-5,63	377	-5,125	467	-9,281
1900	330	375	-2,471	390	-3,15	408	-3,901	432	-4,71	222	-3,97	417	-3,551	513	-8,008
2000	340	427	-4,791	430	-4,75	440	-5,036	470	-6,065	462,5	-6,39	455	-4,811	543	-9,205

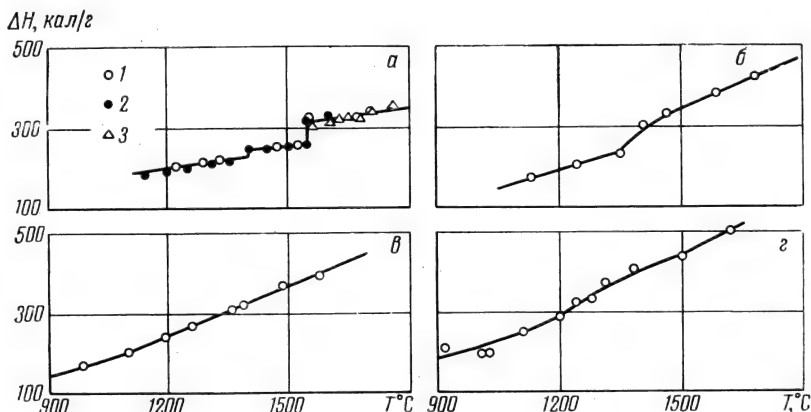


Рис. 88. Теплосодержание сплавов системы Fe—C

а — Fe; б — Fe + 0,55% C; в — Fe + 3,9% C; г — Fe + 4,08% C; 1 — наши данные
2 — данные [4]; 3 — [6]

лических расплавов (табл. 5.4). Обращает на себя внимание различие в характере полиTERM теплосодержания сплавов, содержащих менее и более 2% C (рис. 88). Теплосодержание сплавов, содержащих более 2% C, изменяется плавно, причем на кривых невозможно выделить область, соответствующую твердо-жидкому состоянию. Напротив, на кривой изменения теплосодержания более бедных сплавов эта область, так же как и области твердого и жидкого состояний, фиксируется весьма отчетливо.

Монотонное изменение теплосодержания является необычным для металлических сплавов и указывает на специфичность расплавов системы Fe—C. Действительно, такая форма полиTERM теплосодержания может быть лишь в том случае, если в процессе плавления не происходит резкого изменения межчастичного взаимодействия, иными словами, если твердо-жидкое состояние «затягивается» в область жидкости. Это явление может быть связано с затруднениями в растворении графита (см. главу 6). Особый интерес имеет температурная зависимость теплосодержания сплава, близкого к эвтектическому. Как оказалось, теплосодержание этого сплава изменяется от 900 до 1625° C почти прямолинейно, что несомненно свидетельствует об устойчивости квазиэвтектической структуры в жидком состоянии. Дополнительные сведения о строении железоуглеродистых расплавов может дать концентрационная зависимость теплоты плавления.

Величина теплоты плавления служит критерием устойчивости структуры ближнего порядка при плавлении. Как видно из рис. 89, даже незначительное увеличение содержания углерода существенно снижает степень сохранения устойчивости структуры ближ-

него порядка при плавлении. Ценную информацию дает также концентрационная зависимость теплоты образования, при этом аддитивное теплосодержание, вычисляли по данным [90]. Конечно, такой метод не отличается высокой точностью, так как теплота

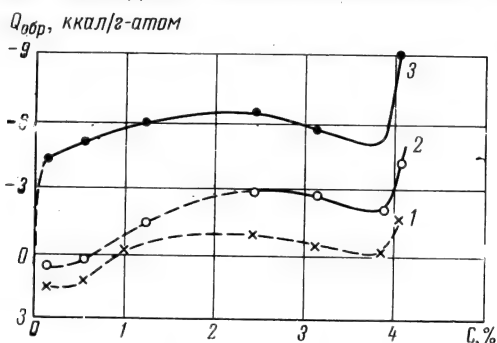


Рис. 89. Концентрационная зависимость теплоты образования

1 — твердое состояние, 1300° К;
2 — то же, 1500; 3 — жидкое состояние, 1800

образования получается как разность двух больших величин, однако качественную информацию он все же дает. Как видно из рис. 89, все жидкие сплавы системы железо — углерод образуются с поглощением тепла, причем при приближении к эвтектической концентрации абсолютная величина теплоты смешения возрастает, т. е. возрастает тенденция к расслоению. Лишь в твердом состоянии теплота образования сплавов, содержащих до 1,0% С, оказалась положительной, что свидетельствует о химическом взаимодействии между компонентами. Политермы теплосодержания сплавов системы железо — углерод изображены на рис. 90.

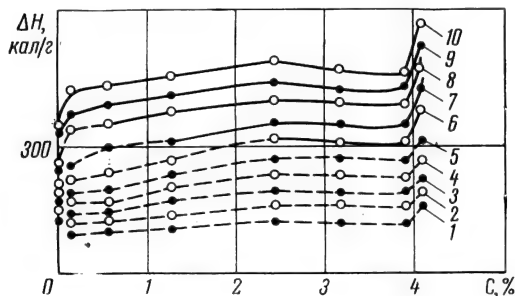


Рис. 90. Изотермы тепло-содержания сплавов железо — углерод

1 — 1100° К; 2 — 1200;
3 — 1300; 4 — 1400; 5 — 1500;
6 — 1600; 7 — 1700; 8 — 1800;
9 — 1900; 10 — 2000° К

На кривой концентрационной зависимости теплоты образования также отчетливо можно выделить три участка: до 0,5% С, от 0,5% С до эвтектики и область заэвтектических сплавов. Отметим, что независимые магнитные и другие измерения дают качественно тот же результат.

Итак, определение концентрационной зависимости структурно-чувствительных свойств сплавов типа Me—C позволяет сделать следующие выводы:

1. В сплавах системы Fe—C имеет место изменение структуры ближнего порядка, причем температура перехода изменяется в зависимости от содержания углерода.

2. Сплавы типа Me—C начиная с определенной концентрации характеризуются сильно развитой микрогетерогенностью.

В связи с изложенным возникает вопрос о причинах появления микрогетерогенности в сплавах типа Me—C. Можно полагать, что развитая микрогетерогенность является следствием специфических особенностей процесса растворения углерода. По этим причинам процесс растворения углерода был исследован особо.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

§ 1. Растворимость углерода и других элементов в жидком железе

Процессы растворения играют первостепенную роль в металлургических реакциях, между тем этот вопрос относится к числу малоизученных. Даже причины различной растворимости металлов в ртути при комнатной температуре вызывают дискуссию [50, 51], причины же различной растворимости элементов в жидком железе при температуре сталеварения изучены еще меньше. Согласно существующим воззрениям, растворимость в жидком состоянии возможна, если отношение $R_1^3/R_2^3 \leq 2^*$, где R — радиус атома. Исходя из этого можно полагать, что в жидком железе могут растворяться лишь элементы, диаметр атома которых лежит в пределах от 2,0 до 3,18 кХ. В область 2,0—3,18 кХ попадают элементы, смешивающиеся с жидким железом (при 1550° С) в любых соотношениях: элементы с ограниченной растворимостью (Nb, Mo, Ta, W и др.) и платиноиды. Серебро, кадмий и сурьма также попадают в эту область, хотя и не растворяются в железе. Напротив, ограниченно растворимые бор и углерод находятся вне области 2,0—3,18 кХ. Таким образом, определенное отношение размеров атомов растворителя и растворенного вещества не является решающим условием при образовании жидких растворов. При образовании растворов действуют два противоположных фактора: тенденция к несмешиваемости, связанная с соотношением размеров, и тенденция к образованию химической связи, определяемая различием в электроотрицательности. Понятие электроотрицательности успешно используется в теории твердых растворов. Можно полагать, что природа межчастичного взаимодействия не изменяется радикально при плавлении (во всяком случае для большинства металлов), поэтому нет основания не распространить эти представления и на жидкое состояние. На рис. 91 представлена зависимость между электроотрицательностью и радиусом атомов. Вокруг железа группируются элементы, неограниченно растворимые в железе (Co, Ni, Si и др.). В область

* Это выражение является эмпирическим [53].

за пунктиром попадают как элементы ограниченно растворимые в железе, так и неограниченно растворимые (Ti, Mo и др.). Большинство нерастворимых элементов (Mg, Pb, Ca и др.) находится вне области A. Углерод выпадает из общей зависимости.

Согласно [53] две жидкости смешиваются, если

$$2RT \geq 0,5(V_A + V_B)(\delta_A - \delta_B)^2, \quad (50)$$

где V_A, V_B — атомные радиусы компонентов, δ_A, δ_B — параметры растворимости, характеризующие чистые компоненты,

$$\delta = \Delta H_{\text{исп}}^{1/2} V_A^{-1/2}. \quad (51)$$

При выводе выражения (51) предполагалось, как и в общепринятой теории неэлектролитов, что силы сцепления в металлических растворах имеют вандерваальсовый характер. Расчеты по уравнению (50) приводят к выводам, совпадающим с опытными данными о растворимости элементов в железе, за исключением бора и углерода. В расчетах принималось, что плотность железа при 1550°C в соответствии с [54] составляет 7,05 г/см³ ($V_{\text{Fe } 1550^\circ} = 7,9 \text{ г/см}^3$). Для вычисления параметра растворимости (δ) углерода использованы значения теплоты сублимации углерода по наиболее надежным данным [55], найденные масс-спектрометрическим методом. Известно [55], что пар углерода состоит из полимеров C_1-C_5 , соотношение между которыми следующее: $C_1:C_2:C_3:C_4:C_5 = 1:0,5:6:0,002:0,10$, т. е. пар в основном состоит из молекул C_3 . Теплота испарения (ΔH) составляет для C_1, C_2 и C_3 соответственно

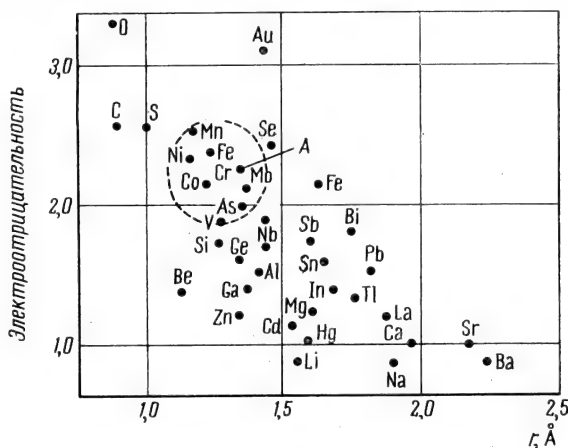


Рис. 91. Влияние размерного и электрохимического факторов на растворимость элементов в жидком железе

170, 4, 200 ккал/г-атом, отсюда следует, что $\delta_c = 181-196$ (кал/см³)^{1/2}. Таким образом, с помощью уравнения (50), а также используя зависимость, представленную на рис. 91, можно качественно решить вопрос о растворении данного компонента в жидком железе, исключение составляет углерод. Установив принципиальную возможность растворения данного компонента в жидком железе, желательно найти причины различной растворимости в нем отдельных элементов. Тамман [56] связывал растворимость с местом элемента в периодической системе. С этой точки зрения наиболее растворимыми должны быть металлы, находящиеся вблизи железа. Действительно, марганец, никель и кобальт неограниченно растворимы в железе. С этой точки зрения растворимость углерода и бора должна быть близкой к растворимости и марганца и кобальта, что не соответствует эксперименту. По-видимому, установить корреляцию между растворимостью в железе и местом компонента в периодической системе невозможно. Значительно больше оснований искать связь между температурой плавления, а также теплотой сублимации и растворимостью. Действительно, процесс растворения во многом подобен процессу плавления, так как в обоих случаях происходит разрушение кристаллической решетки. Величины энергии связи в металлических расплавах неизвестны, тем не менее силы сцепления можно в первом приближении характеризовать теплотой сублимации. Отметим, что углерод и здесь выпадает из общей зависимости. Интересно сопоставить также растворимость углерода в металлах при 1550° С. Как видно из рис. 92, существует определенная связь между теплотой сублимации растворителя и растворимостью углерода (во всяком случае, для переходных металлов ряда титан — никель). Исключением и в этом случае являются растворы железо — углерод.

При рассмотрении растворимости углерода в переходных металлах (табл. 6.1) обращает на себя внимание тот факт, что углерод растворяется лишь в металлах с незаполненной d -облачкой (Ti → Ni). Полное заполнение d -полосы десятью электронами исключает растворимость углерода (медь). Растворимость углерода в платиноидах при температуре 1550° С, выбранной нами для сравнения, точно не определена, однако известно, что небольшое количество углерода все же растворяется в металлах VIII группы, но и здесь вырождение d -уровня исключает растворимость. Металлы с полностью заполненной d -полосой (Cu, Ag, Au) совершенно не растворяют углерод, так же как и элементы, не имеющие электронов на d -полосе (K, Ca, Rb, Sr, Ba). Отметим, что в марганце ($3d^5 4s^2 4p^0$) углерод растворяется в наибольшем количестве. Увеличение числа электронов на орбите $3d$ более пяти, так же как и их уменьшение, приводит к падению растворимости углерода. Дать исчерпывающее объяснение этому факту трудно. Можно лишь предполагать, что d -электроны посредством резонанса оказывают

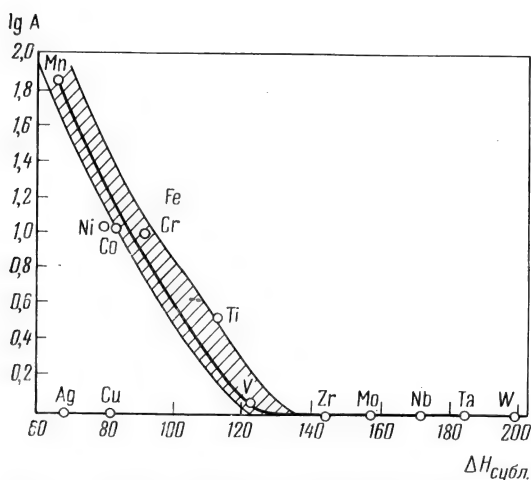


Рис. 92. Влияние теплоты сублимации растворителя на растворимость углерода при 1550 °С

существенное влияние на d -электроны, причем возможность переходов наибольшая именно в середине периода, когда на орбит находится половина от общего числа электронов, при котором уровень вырождается.

Рассмотрение факторов, влияющих на растворимость компонентов в жидком железе, а также сравнение растворимости углерода в переходных металлах приводят к выводу, что либо растворимость углерода в жидком железе должна быть ниже, чем это следует из равновесной диаграммы состояния, либо природа процесса растворения углерода в железе радикально отличается от процесса растворения других металлов. Первое предположение должно быть отвергнуто, ибо это не подтверждается изучением диаграммы состояния системы железо — углерод (см. выше). Результаты проверки второго предположения изложены в следующем параграфе.

§ 2. Кинетика растворения углерода в жидком железе

Изучение кинетики растворения углерода в жидком железе может дать ценные сведения о строении расплавов типа $\text{Me}-\text{C}$ и о механизме важнейших металлургических реакций, в частности, процесса науглероживания в доменных печах. Между тем этому важному вопросу посвящены, насколько нам известно, лишь две работы [57, 58], причем обе работы охватывают лишь узкий тем-

пературный интервал. Поэтому была поставлена задача изучения кинетики процесса растворения углерода в широком температурном интервале.

Опыты по изучению кинетики растворения углерода в жидком железе проводились в графитовых тиглях с крышкой. Исходным материалом во всех случаях служило армко-железо. Вес навески, ее форма, материал тиглей и другие исходные параметры во всех случаях были одинаковыми. Для нагрева использовалась печь сопротивления с графитовым бифилярным нагревателем. Температура изменялась вольфрам-вольфраменовой термопарой. Эксперименты проводились в атмосфере очищенного гелия, которым печь заполнялась после откачки системы форвакуумным насосом. Графитовый тигель с навеской железа подвешивали с помощью тросика, сплетенного из тонкой танталовой проволоки к блоку, приводимому в движение от ручки, выведенной через вакуумное уплотнение из печи. За поведением образца и его положением можно наблюдать через смотровое окно в торце печи. В исходном положении тигель висит вне зоны нагрева (рис. 93). Содержание углерода в железе при длительной выдержке (2 часа) возросло всего лишь до 0,04%, так как в исходном положении образец нагревается лишь до 200—400° С. После установления в печи требуемой температуры и после выдержки образец быстро опускали до положения, при котором он почти касается термопары (расстояние между термопарой и образцом 1—2 мм). Этот момент принимали за начало выдержки. Затем образец с помощью блока извлекали из печи и охлаждали в токе гелия. Поверхность слитка чугуна тщательно механически обрабатывали и затем из центра слитка отбирали стружку для химического анализа.

Помимо описанной выше методики мы пытались исследовать кинетику растворения углерода в жидком железе по убыли веса графитового стержня, однако получить сопоставимые данные таким путем оказалось трудно, так как введение графитового стержня в расплав сопровождается столь энергичным взаимодействием, что непрерывное взвешивание становится невозможным. Кроме того, существенным препятствием являются поверхностные силы, стремящиеся прижать графитовый стержень к стенке тигля. Непрерывное измерение электропроводности в процессе растворения углерода в жидком железе может дать сведения о кинетике процесса, однако при этом невозможно точно зафиксировать продолжительность контакта расплава с графитом и, кроме того, выделение газов при плавлении и раскислении железа углеродом надолго выводит систему из равновесия. Наконец, вращающееся магнитное поле, наличие которого необходимо при бесконтактном методе измерения электропроводности, является фактором, влияние которого на кинетику растворения углерода неизвестно. Основные источники ошибок при выбранном методе исследования следующие.

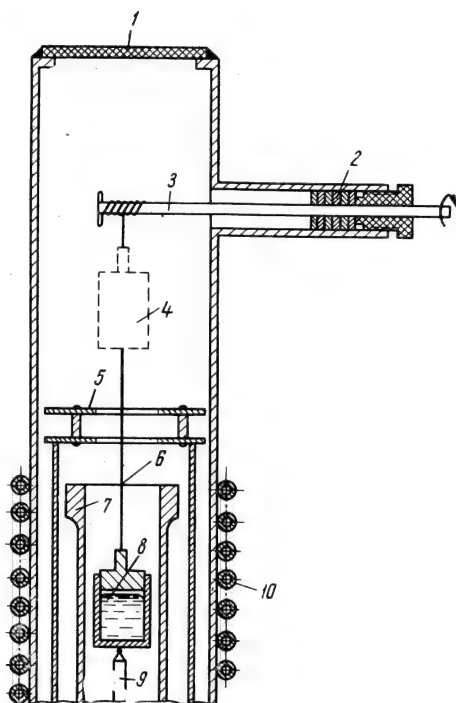


Рис. 93. Общий вид установки для определения предела растворимости углерода

1 — смотровое окно; 2 — сальник; 3 — ворот; 4 — верхнее положение графитовой ампулы; 5 — экран; 6 — нить подвески; 7 — нагреватель; 8 — нижнее положение тигля; 9 — термопара; 10 — охлаждение

1) Изменение содержания углерода вследствие немгновенного охлаждения.

2) Изменение содержания углерода вследствие взаимодействия с растворенным в металле кислородом.

3) Неравномерность состава по сечению слитка и непредставительность пробы на химический анализ.

Влияние скорости охлаждения проверяли, сравнивая содержание углерода в образцах, охлажденных обычным путем и закаленных из жидкого состояния в масло в атмосфере гелия. При 1700°C и выдержке 15 мин. содержание углерода в образцах, закаленных в масле, составило в среднем 6,10%, в то время как при закалке в токе гелия при тех же условиях — 5,75%, т. е. расхождение составляет около 6% и, следовательно, этот источник ошибок не является существенным. При содержании

кислорода в исходном железе 0,050—0,080% на его полное связывание требуется не более 0,06% углерода. Равномерность состава образца проверялась измерением твердости по Виккерсу (нагрузка 5 кгГ) на продольных и поперечных срезах. Оказалось, что существенных выпадов твердости по сечению образца не наблюдается. При этом установлено, что толщина поверхностного слоя, обогащенного углеродом, не превышает 0,1—0,3 мм, в связи с чем обдирка слитка на глубину 2 мм заведомо достаточна.

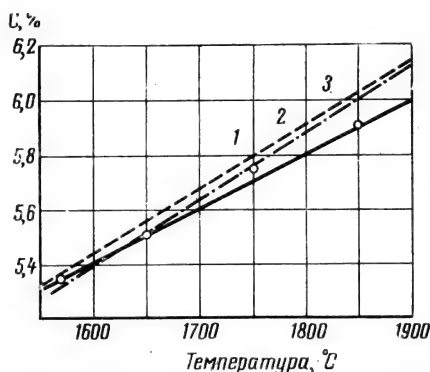


Рис. 94. Температурная зависимость предела растворимости углерода в жидком железе
1 — наши результаты; 2 — по [59];
3 — по [60]

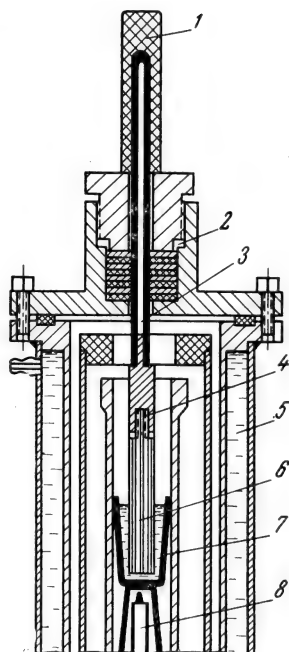
Кинетика растворения углерода в жидком железе изучалась при температурах 1570, 1650, 1750 и 1850° С. Кинетические кривые растворения имеют точку перелома, соответствующую пределу растворимости углерода в жидком железе при данной температуре. Влияние температуры на предел растворимости углерода в жидком железе показано на рис. 94. При этом точки, соответствующие 1570, 1650 и 1850° С, хорошо укладываются на прямую. Полученная зависимость удовлетворительно описывается уравнением $[C]_{\text{нас}} = 2,28 + 1,96 \cdot 10^{-3}t$ (от 1550 до 1850° С).

На том же рис. 94 нанесены данные, полученные в работах [59, 60]. Эти данные близки к нашим, но лежат все же выше их, особенно при высоких температурах, что объясняется методическими неточностями, допущенными, в частности, в работе [59], в которой выдерживали железо в графитовом тигле в течение нескольких часов и фиксировали конечную концентрацию после изотермической выдержки. Однако при избытке углерода реакция не останавливается при достижении концентрации насыщения, а идет, хотя и со значительно меньшей скоростью, до образования карбида железа. Поэтому точное значение предела растворимости можно получить лишь в результате кинетических исследований.

Растворение углерода в железе происходит настолько быстро, что зафиксировать с достаточной точностью ход начальных участков кинетических кривых при выбранной методике крайне трудно, поэтому для их построения мы изменили методику. Схематически

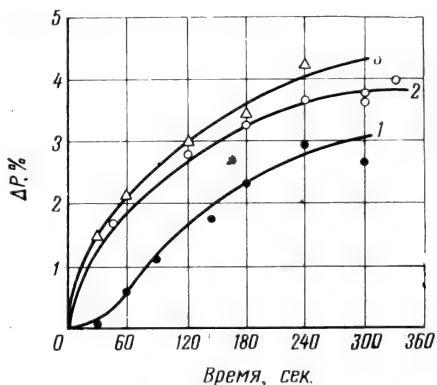
Рис. 95. Общий вид установки для изучения кинетики растворения углерода

1 — ручка; 2 — сальник; 3 — шток; 4 — переходник;
5 — кожух; 6 — графитовый стержень; 7 — расплав;
8 — термопара



экспериментальная установка представлена на рис. 95. Тигель с металлом устанавливался на специальной подставке в печи сопротивления. После расплавления металла и выдержки его при определенной температуре (измерение температуры осуществлялось термопарой) в расплав вводится графитовый стержень, укрепленный на штоке, проходящем через сальниковое уплотнение, после извлечения стержня печь отключается. Время охлаждения с 1700°C до кристаллизации не превышает 1 мин. Количество растворившегося графита определяли по изменению веса металла после плавки. Результаты экспериментов представлены на рис. 96, кривые рисунка использованы для построения зависимости $\lg C_0/\lg(C_0 - C) - \tau$ и вычисления энергии активации процесса растворения углерода в жидком железе. При этом мы исходили из следующих представлений о кинетике растворения. Процесс

Рис. 96. Кинетика растворения углерода в жидком железе
1 — 1570°C ; 2 — 1670°C ; 3 — 1770°C



растворения складывается из двух стадий: из перехода атомов в пограничный слой расплава и диффузии растворяющегося вещества в объем. Скорость поступления компонента в раствор опреде-

ляется, как известно, выражением [67]:

$$C = C_0 \{1 - \exp [-K_s S(1 + K_s \delta/D) \tau V]\} \quad (52)$$

или

$$C = C_0 \{1 - \exp [-K S \tau V^{-1}]\}, \quad (53)$$

где C_0 — концентрация насыщенного раствора; δ — толщина ламинарного слоя; D — коэффициент диффузии. Если диффузия в ламинарном пограничном слое (δ) лимитирует процесс и $K = K_s$, тогда наиболее медленным этапом является переход растворенных атомов в жидкость. Из выражения (53) следует, что величина K может быть найдена по углу наклона кинетических кривых в координатах $\lg C_0/C_0 - \text{время}$ (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Кинетика растворения углерода в железе

τ , сек.	$\lg \frac{C_0}{C_0 - C}$	τ , сек.	$\lg \frac{C_0}{C_0 - C}$	τ , сек.	$\lg \frac{C_0}{C_0 - C}$
При $T = 1570^\circ \text{C}$ $C_0 = 5,30\%$		При $T = 1670^\circ \text{C}$ $C_0 = 5,550\%$		При $T = 1710^\circ \text{C}$ $C_0 = 6,62\%$	
30	0,0170	60	0,1790	30	0,1351
60	0,0531	120	0,2900	60	0,2041
90	0,1139	180	0,3838	120	0,3324
120	0,1703	240	0,4578	180	0,4456
180	0,2480	300	8,5024	250	0,5539
240	0,3222			300	0,6284
300	0,3729				

Поскольку процесс растворения имеет, вероятно, активационный характер, можно полагать, что температурная зависимость константы скорости процесса растворения имеет вид

$$K = K_0 \exp (-\Delta E/RT), \quad (54)$$

где ΔE — энергия активации процесса растворения.

По температурной зависимости константы скорости реакции, которая приведена ниже, определена энергия активации процесса растворения углерода в жидком железе, оказавшаяся равной 15,4 ккал/г-атом.

Температура, $^\circ \text{C}$ ($^\circ \text{K}$) . .	1570 (1843)	1670 (1943)	1710 (1983)
$1/T$	0,543	0,516	0,504
K	$65,2 \cdot 10^{-4}$	$72,6 \cdot 10^{-4}$	$86,0 \cdot 10^{-4}$
$\lg K$	-2,1858	-2,1291	-2,0655

Состав, вес и объем исходного железа во всех случаях были одинаковыми, так же, как глубина погружения, форма и состав графита. Однако исследование однородности металла, выполненное путем измерения твердости по продольному сечению слитка в зависимости от времени выдержки (при 1570°), показало, что состав выравнивается лишь через 45 мин., причем верхний конец образца значительно тверже нижнего. Действительно, содержание углерода в верхней части слитка было во всех случаях выше:

Время выдержки (при 1550°), мин . .	0	5	15	45	90
Содержание углерода в слитке, %					
верх	4,35	3,95	2,88	2,34	2,28
низ	1,24	0,86	1,10	2,34	2,46

Травление продольных разрезов также наглядно свидетельствует о неоднородности слитка по содержанию углерода, причем в верхней части слиточка отчетливо видны скопления углерода.

Приступая к обсуждению результатов, необходимо отметить, что процесс растворения углерода складывается по крайней мере из двух этапов: отрыв частиц графита от поверхности твердого тела; растворение графита в металле.

Наличие этих этапов доказывается сравнением макрошлифов и анализами металла в процессе изотермической выдержки, в связи с этим определенная выше величина энергии активации лишь формально характеризует процесс растворения. Тем не менее, рассматривая затрату энергии в предположении того или иного механизма растворения, можно отбросить заведомо невозможные схемы, осуществление которых сопряжено с затратой энергии более 15,4 ккал/г-атом, или те, которые имеют температурную зависимость, обратную наблюдаемой. Можно, в частности, предположить, что скорость поступления углерода в ламинарный слой является лимитирующим этапом процесса.

В этом случае $dN/d\tau = k_1 n_{\pi} S - k_2 n_p S$, где $dN/d\tau$ — результирующая скорость растворения; n_{π} — число атомов углерода на единицу площади поверхности контакта графита с расплавом; n_p — концентрация углерода в растворе; k_1, k_2 — константы скорости выделения и растворения (при равновесии $k_1 n_{\pi} = k_2 n_{\text{нас}}$).

Тогда

$$n/n_{\text{нас}} = 1 - \exp \left[-K_1 \frac{S n_p}{V n_{\text{нас}}} \tau \right], \quad (55)$$

т. е. в данном случае в выражении (53) $K = K_1 n_{\pi} n_{\text{нас}}^{-1}$. Отсюда следует, что K должно быть обработано пропорционально концентрации насыщения и, следовательно, уменьшается с ростом тем-

пературы, так как число атомов углерода на поверхности n_{Π} и K_1 — частота их отрыва — величины постоянные. В действительности (см. выше) имеет место обратная зависимость, следовательно, скорость поступления углерода в ламинарный слой не может лимитировать весь процесс в целом.

Другое предположение, а именно, что процесс растворения лимитируется диффузией углерода в раствор, представляется более вероятным, тем более что, как показано в работе [62], растворение меди в свинце и других металлах действительно лимитируется диффузией. Если в нашем случае процесс лимитируется диффузией углерода в раствор, то $K = D/\delta$ и в этом случае энергия активации процесса растворения должна была бы соответствовать энергии активации процесса диффузии.

Рассмотрим это предположение: по данным Моргана и Китченера [63], коэффициент диффузии углерода в чугуне при 1350, 1500 и 1550° С соответственно равен (4,3; 5,6; 6,7) · 10⁻⁵ см²/сек, а энергия активации 12,7 ккал/г-атом. Согласно [64] $Q_{\text{диф}} = 3RT \approx 10,9$ ккал/г-атом. Известно также, что энергия активации вязкого течения расплавов Fe — С не зависит от содержания углерода и имеет величину порядка 10,2 ккал/г-атом [65]. Эти величины близки к определенной выше энергии активации процесса растворения. Тот факт, что энергия активации процесса диффузии ниже энергии активации суммарного процесса, свидетельствует в пользу предположения о двухстадийности процесса растворения, причем затрата энергии на осуществление второго этапа (не связанного с диффузией) должна лежать в пределах 2,7—5,2 ккал. К оценке затраты энергии на отдельные этапы процесса растворения можно прийти и иным путем, а именно, предполагая, что суммарная теплота растворения состоит из двух слагаемых:

$$\Sigma \Delta H = \Delta H_p + \Delta H_{\text{ск}}, \quad (56)$$

где ΔH_p — изменение энтальпии графита при образовании раствора, а $\Delta H_{\text{ск}}$ — затрата энергии на диспергирование графита. Величина ΔH_p была определена в работах [66, 67] равной соответственно 8,9 и 13,5 ккал/г-атом, т. е. значение $\Delta H_{\text{ск}}$ и с этой точки зрения должно лежать в пределах 1,9—6,4 ккал/г-атом¹.

Естественно предположить, что этапом, предшествующим переходу графита в раствор, является разрушение кристаллической решетки графита. В этой связи целесообразно привести некоторые данные о кристаллическом строении графита. Как известно, графит имеет слоистую гексагональную решетку, в каждой из

¹ Отметим, что прямые калориметрические определения теплоты растворения графита в железе отсутствуют, а приведенные выше значения ΔH_p , так же как и выражение $\Delta H = 21000 (1 - N_{\text{Fe}}^2)$, [68] могут служить лишь для грубой оценки.

базисных плоскостей которой на расстоянии $1,41 \text{ \AA}$ по углам правильного шестиугольника размещаются атомы углерода. Базисные плоскости расположены параллельно друг другу на расстоянии $3,345 \text{ \AA}$, причем четные плоскости сдвинуты по отношению к нечетным на $1,41 \text{ \AA}$, поэтому в решетке присутствуют атомы с различной координацией, причем часть из них имеет три ближайших соседа на расстоянии $3,345 \text{ \AA}$. Известно также, что три валентных электрона каждого атома углерода образуют прочные гомеополярные связи, их энергия оценивается в $160\text{--}170 \text{ ккал/г-атом}$. Распределение электронной плотности показывает, что лишь $15\text{--}16\%$ заряда находится между базисными плоскостями. Это значит, что в межбазисном пространстве присутствуют лишь по одному электрону от каждого атома углерода.

Энергия связи между плоскостями, напротив, очень мала и составляет величину порядка $1,0\text{--}6,0 \text{ ккал/г-атом}$ [69]. Эти данные позволяют рассматривать графит как слоистый металл, в котором роль катионов играют базисные плоскости, а электронный газ состоит из коллективизированных четвертых электронов. Особенности структуры графита объясняются его уникальные химические свойства. Графит является, по-видимому, единственным веществом, которое участвует в химических соединениях как самостоятельный реагент. Соединения графита, в частности, графитовая кислота $\text{C}_6(\text{OH})_3$, бисульфат графита, окись графита C_2O , соединения со щелочными металлами C_8Rb , C_8K и др. хорошо изучены рентгенографически. В этих соединениях атомы металлов, гидроксильные группы или группы HSO_4^- внедряются между плоскостями, существенно увеличивая расстояния между ними. Расположение же атомов углерода в плоскости пинакоида ни в коей мере не изменяется. Учитывая особенности кристаллического строения графита, можно полагать, что растворение его в железе осуществляется путем внедрения атомов железа в межбазисные плоскости, т. е. вследствие «набухания» графита с последующим отрывом плоских пакетов¹. С этой точки зрения растворение других элементов (не обладающих слоистой структурой) должно характеризоваться значительно большей затратой энергии.

Для проверки этого положения мы изучили с помощью описанной выше методики процесс растворения молибдена в жидком железе с той только разницей, что кинетические кривые строились по данным химического анализа, а не по изменению веса. Оказалось, что энергия активации процесса растворения молибдена в жидком железе составляет $\sim 83,1 \text{ ккал/г-атом}$. В то же время энергия активации диффузии молибдена в чугунах вряд ли существенно отличается от соответствующей величины,

¹ С. Т. Конобеевский еще в тридцатых годах экспериментально показал, что при прокаливании порошка железа с графитом при 2000°C образуется раствор железа в графите [69]. Подробнее о свойствах графита см. в главе 8.

определенной в работе [71], для процесса диффузии марганца ($\sim 5,8$ ккал/г-атом), поскольку размеры атомов марганца и молибдена близки (1,30 и 1,39 Å). Таким образом, растворение молибдена, обладающего кубической объемноцентрированной решеткой, требует значительно большей затраты энергии, чем в случае слоистой структуры графита. Дальнейшее растворение пакетов¹ зависит от времени и температуры. Так, например, при 1550° С требуется для полного выравнивания состава в наших условиях 45 мин., при 1620° — 120 сек., при 1700° — 30 сек., но фактически время полного растворения значительно больше, так как при этом лишь выравнивается состав, но не исчезает микронеоднородность.

Плоские пакеты графита можно рассматривать как гигантские катионы углерода. При этом в состав электронного газа входят электроны, не участвующие в обеспечении связи в пакете. Необходимо отметить, что отличительной особенностью жидких металлов как растворителей является наличие свободных электронов, что существенно увеличивает межатомные силы, причем различия в величине сил связи между отдельными атомами значительно больше, чем в случае неметаллических молекул. Поэтому статистическое распределение частиц в расплаве даже при высоких температурах, по-видимому, в подавляющем большинстве случаев не реализуется, о чем свидетельствует, например, слабая температурная зависимость теплот смешения. Таким образом, жидкие металлические растворы вообще склонны к «агрегации» частиц. В случае же расплавов с участием графита «агрегация» облегчается специфическими свойствами решетки последнего.

§ 3. Оценка размеров микрогруппировок углерода в расплавах и в твердых растворах

Как было показано выше, при растворении графита в жидком железе в течение довольно продолжительного времени сохраняется неоднородность расплава. Можно полагать, что при температурах литейных процессов в чугунах должны длительное время сохраняться более или менее крупные образования графита. На это указывают также и другие данные. В частности, К. П. Бунин, распыляя [48] струю белого чугуна у поверхности ледяной воды, показал, что даже при скорости охлаждения порядка 10^3 °С в 1 сек. удастся зафиксировать в металле некоторое количество свободного графита. В работе [72], где изучалось распределение углерода в столбе жидкого чугуна высотой 2650 мм, показано,

¹ Следует подчеркнуть, что углерод, выделенный из чугунов, ничем не отличается от природного графита [72]. По-видимому, в доменной печи в присутствии железа и под давлением шихты процесс графитизации углерода ускоряется.

что неравномерное распределение углерода в отличие от других примесей возможно лишь в том случае, если некоторая часть углерода находится в форме свободного графита. Число подобных примеров можно умножить [73], поэтому особый интерес имеет хотя бы ориентировочная грубая оценка размеров углеродистых образований в чугунах. С этой целью мы подвергли чугун центрифугированию. Опыты проводились на центробежной машине для испытаний на длительную прочность.

Центрифугирование производилось в корундовых тиглях длиной около 60 мм и диаметром 5 мм. Число оборотов вала контролировалось тахометром. Тигли свободно входили в обоймы изжаропрочной стали, укрепленные горизонтально в головке вала центробежной машины. Поскольку перегрев над точкой плавления составлял всего 30—50 °С, то кристаллизация происходила практически мгновенно при извлечении вала из печи. Закаленные в воде образцы извлекались из тиглей, затем с верхнего и нижнего торцов образца отбиралась стружка, которая анализировалась обычными методами химического анализа. Результаты анализа собраны в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Изменение содержания углерода в жидком чугуне (при центрифугировании)

Содержание С, %		Длина образца, мм	Число оборотов в мин.	Продолжи- тельность вращения, мин.	Температура, °С
верх	низ				
4,20	2,76	30	1700	100	1230
4,34	2,70	49	1700	100	1230
2,71	4,16	32	500	120	1250
4,00	2,70	33	1900	120	1275
3,90	2,87	29	1900	120	1275
3,96	3,60	33	1900	120	1260
3,44	2,40	38	1900	120	1260
3,32	3,36	25	—	—	—
2,68	3,48	40	—	—	1250

Несмотря на некоторый разброс данных, все же можно четко установить тенденцию к неравномерному распределению углерода под действием центробежных сил. При этом верхний конец, расположенный ближе к оси вращения, в большей степени обогащается углеродом, чем нижний. Опыты проводились на воздухе, в связи с чем открытая торцовая поверхность образца окислялась. Однако, несмотря на окисление, при вращении со скоростью 1700—1900 об/мин эффект центрифугирования превалирует над

окислением. Величина силового поля при центрифугировании определяется выражением

$$L = \left(\frac{2 \pi n}{60} \right)^2 l / g, \quad (57)$$

где n — число оборотов, l — расстояние от оси вращения.

В условиях наших экспериментов на образец при 1900 об/мин действовала сила, превышающая силу земного тяготения в 320 раз, а при 500 об/мин — в 20 раз. Оказалось, что в последнем случае потеря углерода за счет окисления больше, чем эффект центрифугирования. Таким образом, можно утверждать, что в силовом поле, всего в 320 раз превышающем поле тяжести, уже происходит разделение жидкого чугуна. Для разделения чугуна нужно сравнительно небольшое по величине поле, что объясняется специфическими особенностями системы графит — железо: большим различием в плотностях (2,2 и 7,8 г/см³) и исключительной прочностью плоских слоев решетки графита. Можно приближенно оценить размер углеродистых колоний, присутствующих в чугуне. Ограничимся рассмотрением результатов наиболее характерного опыта (опыт 4), поскольку изменение содержания углерода в этом опыте близко к среднему. Размеры частиц могут быть определены исходя из следующих соображений [74]: сопротивление среды, передвигающейся под влиянием центробежной силы, равно

$$W = 6\pi\eta r(dx/dt). \quad (58)$$

Сила, под влиянием которой частица передвигается в центробежном поле, равна

$$F = 4/3\pi r^3 \Delta\rho\omega^2 x, \quad (59)$$

где $\Delta\rho$ — разность плоскостей среды частиц. Приравнявая выражение (58) и (59) и интегрируя в пределах x_1 и x_2 , где x_1 — расстояние от центра вращения до поверхности расплава, и x_2 — расстояние от центра до дна тигля, а τ_1 и τ_2 — продолжительность вращения, можно найти выражение для вычисления размеров частиц

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \ln x_2/x_1}{2 \Delta \rho \omega^2 \Delta \tau}}. \quad (60-63)$$

Воспользуемся этим выражением, подставив значения величин, характеризующих среду в условиях наших экспериментов. Вязкость чугуна при температуре опыта составляет 0,070—0,010 г/см·сек, разность плотностей 5,5 г/см³, отношение $x_2/x_1 = 1,40$, продолжительность вращения 120 мин., отсюда $r \approx 2,6 \cdot 10^{-6}$ см (260 Å).

Этот размер характеризует верхнюю границу частиц: если бы частицы были таких размеров, то в течение 120 мин. произошло бы

полное разделение чугуна на углерод и железо. В действительности этого не происходит, следовательно, можно утверждать, что размер графитных образований, присутствующих в расплавах чугуна, во всяком случае, не превышает 10^{-6} см. Конечно, приведенный выше расчет имеет характер оценки, однако он убедительно свидетельствует, что железоуглеродистые расплавы характеризуются микрогетерогенностью. Таким образом, есть веские основания полагать, что чугун представляет собой неравновесную и неустойчивую систему типа суспензии, состоящую из дисперсионной среды, которой является насыщенный раствор углерода в железе, и углеродистых образований, размеры которых составляют $10-100 \text{ \AA}$ ($10^{-7} \cdot 10^{-6}$ см). Конечно, это не означает, что весь углерод, определенный анализом, находится в виде крупных образований. Несомненно часть углерода образует атомарный раствор с железом. К этому же выводу можно придти и сравнивая коэффициенты диффузии, вычисленные по уравнению Стокса—Эйнштейна, с экспериментальными. Согласно [76], для металлов

$$D = kT/2\pi\eta r. \quad (64)$$

Принимая, в соответствии с [38], $\eta = 0,7-0,9$ *спз* и полагая, что углерод в расплаве присутствует в виде четырех зарядных ионов ($r = 0,2 \text{ \AA}$), получаем $D_{1800^\circ\text{K}} = 15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, в то время как эксперимент [63] дает величину порядка $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Напротив, если бы весь углерод присутствовал в виде образований с размерами $10-100 \text{ \AA}$, то коэффициент диффузии имел бы порядок $0,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Отметим, что если в соответствии с результатами измерений магнитной восприимчивости принять, что в чугуне «условный предел растворимости углерода» составляет $1,7-2,3\%$, т. е. в эвтектическом чугуне 40% углерода входит в состав раствора, то тогда коэффициент диффузии углерода в чугуне должен иметь порядок $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, что довольно близко к эксперименту.

Так называемые гомогенные системы находятся в термодинамически устойчивом состоянии и это определяет неизменность их свойств. Напротив, термодинамическая неустойчивость является характерным свойством суспензий, поэтому если реальные чугуны действительно являются суспензией графита в насыщенном железоуглеродистом расплаве, то следует ожидать изменения свойств расплава во времени. В связи с изложенным было проведено специальное исследование стабильности свойств железоуглеродистых расплавов, результаты которого описаны выше, здесь же рассмотрим второй независимый метод оценки размеров микрогруппировок углерода, которым является исследование микрогетерогенности твердых растворов. Отметим, что этот вопрос

имеет и самостоятельное значение. Действительно, в ряде исследований [78, 79] было показано, что при кристаллизации из расплава двухфазных сплавов первичные кристаллы твердого раствора отличаются наличием микрогетерогенности, которая может образовываться как вследствие дендритной кристаллизации, так и в результате распада твердого раствора. В тех случаях, когда растворимость в твердом состоянии мало меняется с изменением температуры, решающую роль играет микрогетерогенность кристаллизационного происхождения. Совершенно очевидно, что в том случае, когда уже в расплаве имеются образования второй фазы, микрогетерогенность первичного твердого раствора будет выражена наиболее четко.

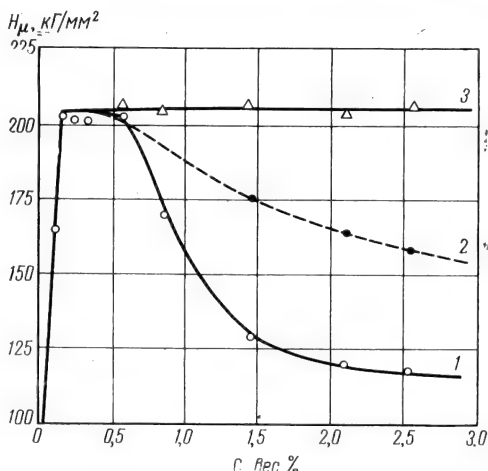
В этой связи представляется интересным исследовать первичные твердые растворы сплавов типа металл — углерод, применяя метод микротвердости, который уже неоднократно использовался для изучения микрогетерогенности [79]. Поскольку получить аустенит при комнатной температуре, не прибегая к легированию, невозможно, нами в качестве объекта исследования была избрана система никель — углерод, при исследовании свойств которой в жидком состоянии обнаружена далеко идущая аналогия с системой железо — углерод. Сплавы готовились в два этапа. Сначала в вакуумной индукционной печи электролитический никель переплавлялся в графитовом тигле с целью получения лигатуры. Затем смесь никеля с лигатурой дважды переплавлялась в дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Литые образцы отжигались в вакууме при температуре 1100°C в течение 10 час., после чего на приборе ПМТ-3 с автоматическим нагружением измерялась микротвердость при нагрузке 20 Г. Были приготовлены сплавы с 0,10; 0,16; 0,21; 0,33; 0,56; 0,82; 1,46; 2,13 и 2,52% С.

Результаты измерений представлены на рис. 97. Из этого рисунка видно, что зависимость микротвердости от состава твердого раствора характеризуется кривыми, отвечающими случаю микрогетерогенизации кристаллов твердого раствора двухфазных сплавов более мягкой фазой, чем α -твердый раствор. Вследствие этого по мере увеличения содержания второго компонента микротвердость твердого раствора не остается постоянной, а заметно падает. Впервые такой тип зависимости микротвердости от состава был показан на сплавах кадмий — олово и кадмий — висмут, у которых микротвердость второй фазы значительно меньше, чем микротвердость твердого раствора, соответственно олова и висмута в кадмии [79]. Полученная зависимость микротвердости от состава сплавов в системе никель — углерод отличается необычайно резким темпом падения микротвердости в двухфазной области, особенно вблизи относительно более мелких включений графита (рис. 97, кривая 1). В районе более крупных включений (кривая 2) микротвердость падает несколько менее

интенсивно, но тоже весьма резко. Значительный темп падения микротвердости кристаллов твердого раствора в двухфазных сплавах никель — углерод свидетельствует о весьма значительной их микрогетерогенизации. Обращает на себя внимание тот факт, что величина «площадки» после перехода из однофазной в двухфазную область, которая в других системах составляет около 2—2,5 %,

Рис. 97. Влияние состава на микротвердость твердого раствора сплавов никеля с углеродом

1 — вблизи мелких включений; 2 — вблизи крупных включений; 3 — после отжига при 1100°C в течение 250 час.



в данном случае незначительна. Это может быть связано с высоким темпом нарастания количества субмикроскопических частичек второй фазы, гетерогенизирующих кристаллы твердого раствора двухфазных сплавов по мере увеличения содержания углерода. При этом необходимо иметь в виду, что принятый режим термической обработки (отжиг при 1100°C и закалка) практически исключает возможность микрогетерогенизации за счет распада твердого раствора.

Следовательно, отмеченная микрогетерогенность кристаллов твердого раствора двухфазных сплавов имеет практически полностью кристаллизационное происхождение. В связи с этим можно предположить, что наблюдаемый высокий темп падения микротвердости и малая величина площадки обусловлены тем, что кристаллы твердого раствора в двухфазных сплавах гетерогенизируются не только за счет дендритного механизма кристаллизации, но и за счет микрогетерогенности расплава, о которой говорилось в начале данного параграфа. Длительный гомогенизирующий отжиг двухфазных сплавов никель — углерод приводит к ликвидации влияния микрогетерогенности на микротвердость. На рис. 98 показано изменение микротвердости сплавов с 2,56; 2,13; 1,46; 0,82 вес. % C от времени отжига при 1100°C . Из этого графика следует, что кристаллы твердого раствора

после отжига принимают одинаковое значение микротвердости, отвечающее значению ее для сплава, предельно насыщенного при 1100°C .

Кристаллы твердого раствора в сплавах с меньшим содержанием углерода значительно быстрее достигают предельного значения микротвердости, чем в сплавах с большим содержанием углерода. Весьма интересно оценить размер микрогетерогенных областей в кристаллах твердого раствора. С этой целью было проведено металлографическое и электронномикроскопическое

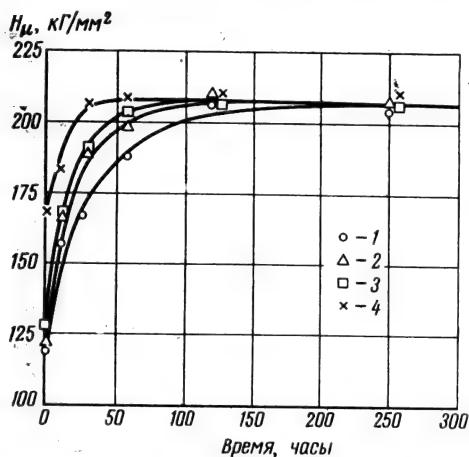


Рис. 98. Влияние продолжительности отжига на микротвердость твердого раствора никеля с углеродом

1 — 2,55% C; 2 — 2,13; 3 — 1,46;
4 — 0,82

исследование тех же образцов, на которых измерялась микротвердость. Микрофотографии сплава, содержащего 2,55% C, до и после отжига в вакууме при 1100°C в течение 250 час. приведены на рис. 99 и 100. Помимо относительно крупных включений графита глобулярной формы никаких иных образований обнаружить металлографически не удастся. Напротив, при исследовании под электронным микроскопом, которое проведено на угольных репликах без отенения при увеличении 6000, во всех случаях обнаруживаются мелкие выделения графита, невидимые в оптическом микроскопе. По мере увеличения продолжительности отжига число мелких выделений сокращается вследствие, видимо, коагуляции. Размер субмикроскопических выделений графита в кристаллах твердого раствора, как это видно из рис. 100, также порядка 10^{-6} см и менее того, что близко к ранее найденной величине (рис. 100).

На основании проведенного исследования можно заключить, что, помимо двух отмечавшихся ранее [79] механизмов микрогетерогенизации кристаллов твердого раствора, возможен третий

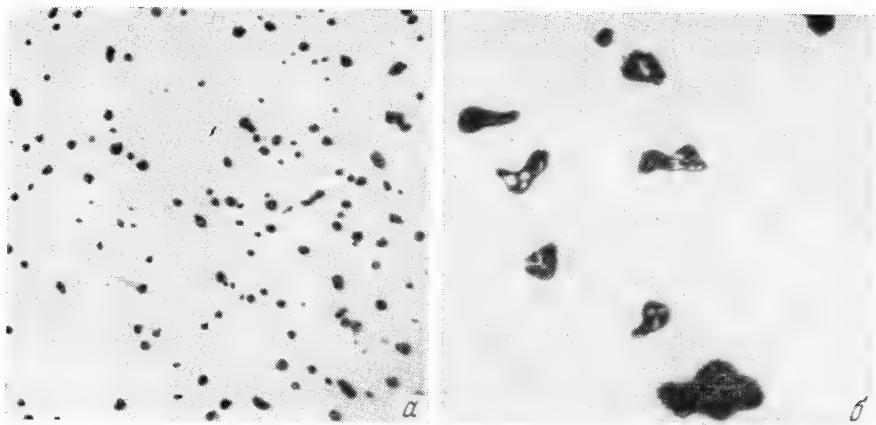


Рис. 99. Микроструктура сплава с 2,55% С до отжига (а) и после отжига при 1100° (250 час.) (б), $\times 2000$

механизм, связанный с наличием микрогетерогенности в соответствующих расплавах. Учитывая аналогию в свойствах жидких растворов углерода в никеле и в железе, можно полагать также, что

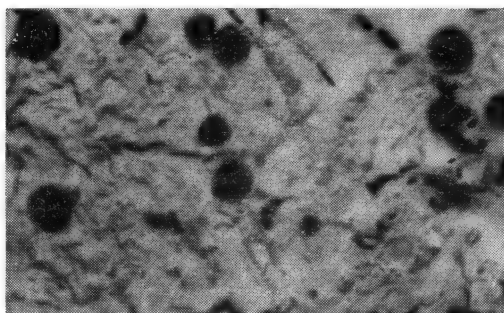


Рис. 100. Структура сплава с 2,55% С после отжига, $\times 6000$

графит гетерогенизирует и аустенит, образуя раствор типа коллоидного. Наличие субмикроскопических частиц графита в первичных твердых растворах несомненно оказывает влияние на процессы графитообразования, в частности, на процесс отжига ковкого чугуна.

§ 4. Стабильность свойств железуглеродистых расплавов

Как было показано выше, характер изменения структурно-чувствительных свойств (вязкости, электропроводности и магнитной восприимчивости) жидких сплавов железа с углеродом может быть удовлетворительно объяснен, если предположить, что начиная примерно с 2% С в упомянутых сплавах имеет место образование микрогруппировок углерода. Предположение об образовании этих микрогруппировок подтверждается результатами центрифугирования жидкого синтетического чугуна, исследованием микрогетерогенности твердых растворов системы никель — углерод (см. § 3), исследованиями кинетики обезуглероживания стали [80], окисления железа [29], а также мышьяка, растворенного в чугуне [30], исследованием влияния содержания углерода на растворимость кислорода и водорода в жидких сплавах системы Fe—C [81, 82] и другими работами.

Таким образом, наличие микрогруппировок углерода в чугуне не вызывает сомнений, так как оно подтверждено всесторонними исследованиями. Менее ясным в связи с трудностями высокотемпературного эксперимента является вопрос о размерах микрогруппировок. Ориентировочная оценка размеров микрогруппировок методами седиментационного анализа приводит к величине порядка 10—100 Å. При этом нижний предел, по-видимому, соответствует микрогруппировкам, образованным флуктуациями плотности и не имеющими границ раздела. Напротив, микрогруппировки, размеры которых превышают 100 Å, могут иметь границы раздела и в этом случае железуглеродистый расплав можно рассматривать как суспензию, свойства которой должны меняться во времени.

Экспериментальная проверка этого предположения представляет несомненный интерес. Решение упомянутой задачи существенно зависит от правильного выбора методики исследования. Изменение вязкости в процессе изотермической выдержки чугуна заметить трудно, так как даже образование второй фазы на поверхности образца мало сказывается на результатах измерений при использовании метода крутильных колебаний ведерка. Измерения электропроводности также могут быть полезными лишь при изучении процессов, протекающих с участием выделений, имеющих размеры, сопоставимые с длиной волны проводимости, т. е. порядка 10^{-8} — 10^{-7} см. Кроме того, на результаты измерений электрических, а также магнитных свойств могут оказывать влияние $s - d$ и $d - d$ взаимодействия, в связи с чем трактовка результатов этих исследований не столь очевидна, как, например, результатов измерения плотности, непосредственно связанной со структурой. Наконец, как мы уже упоминали ранее, изотермические измерения плотности методом большой капли могут быть выполнены с априорной ошибкой не более 0,5%.

Для решения вопроса о стабильности железоуглеродистых расплавов были проведены измерения плотности металла во времени (совместно с Д. П. Ивановым и Е. С. Филипповым).

Объектом исследования служили синтетические сплавы железа, никеля и кобальта с углеродом. Для приготовления сплавов использовалось технически чистое, переплавленное в вакууме железо. Никель и кобальт также предварительно переплавляли в вакууме. Для легирования использовали металлический кремний (99,9%), хром (99,95%) и марганец технической чистоты. Наблюдение за поведением жидких сплавов железа, никеля и кобальта с углеродом при нагреве показало, что перегрев металла даже на 100—200° С не очищает полностью поверхность капли от твердых частиц, ясно различимых на фотографиях, причем очищение поверхности не происходит в течение длительного времени (до 300 мин.). В сплавах, содержащих менее 2,0% С, плотность не меняется во времени. Изменение плотности железоуглеродистых расплавов, содержащих более 2,0%, во времени представлено на рис. 101. Как видно из приведенных данных, плотность расплавов существенно зависит от времени выдержки¹. По мере увеличения температуры (до ~ 1550° С) темп изменения плотности со временем увеличивается. Дальнейшее повышение температуры приводит к обратному эффекту. Плотность сплавов Ni—С и Co—С при изотермической выдержке более 20 мин. остается практически неизменной. Легирование расплава кремнием оказывает влияние на изменение плотности во времени при высоких температурах. Обратный эффект наблюдается при легировании марганцем и хромом.

Приведенные выше данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Свойства жидких синтетических сплавов железа с углеродом при концентрации последнего более 2% нестабильны и меняются во времени.

При температуре 1550° С характер процессов, протекающих в расплаве, меняется на обратимый.

3. Изменение плотности при затвердевании зависит от продолжительности и температуры выдержки металла.

Нестабильность свойств синтетических расплавов железа, содержащих более 2% С, может быть объяснена лишь развитием процессов растворения пакетов графита. При низких температурах этот процесс продолжается часами. Например, стабильная величина плотности была отмечена при 1370° С лишь после 5 час. выдержки. Таким образом, практически все литейные операции совершаются с нестабильным раствором, в котором еще не завершены процессы растворения. Нестабильность свойств чугуна

¹ На графиках приведены результаты измерений объема капли в относительных единицах. О величине объема капли судили по произведению экваториального диаметра на высоту, поскольку нас интересовал характер изменения плотности во времени, а не абсолютная величина.

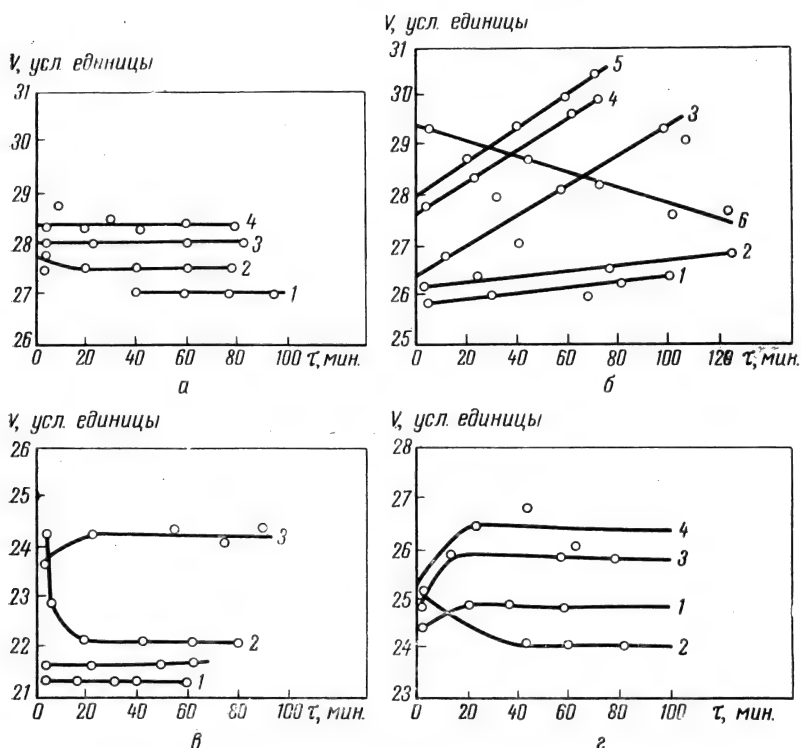


Рис. 101. Изменение плотности жидких сплавов во времени

а — сплав 1% С; 99% Fe: 1 — 1425° С нагрев, 2 — 1510° охлаждение, 3 — 1600° нагрев, 4 — 1630°; б — 3% С, 97% Fe: 1 — 1200° нагрев, 2 — 1265° охлаждение, 3 — 1380° охлаждение, 4 — 1505° [охлаждение], 5 — 1570° нагрев, 6 — 1670° нагрев; в — 2,2% С, 97,8% Со: 1 — 1415° охлаждение, 2 — 1490° нагрев, 3 — 1650° нагрев; г — 1,4% С, 98% Ni: 1 — 1395° охлаждение, 2 — 1480° нагрев, 3 — 1580° нагрев, 4 — 1620° нагрев

давно известна и широко используется на практике (изменяется продолжительность и температура выдержки [83]). Настоящее исследование дает возможность установить причины неустойчивости свойств, которые заключаются в чрезвычайно медленном процессе разрушения прочных пинокоидов графита. Следует отметить, что растворение графита в никеле и кобальте идет значительно быстрее (см. рис. 101). По-видимому, это объясняется тем, что межатомные расстояния в никеле и кобальте больше, чем в железе при тех же температурах. Это создает более благоприятные условия для внедрения углерода. Несомненно имеет значение и электронное строение растворителя, в частности, число свободных мест на 3d полосе, которое убывает от 2,22

для железа до 1,71 для кобальта и 0,60 — для никеля. Изменение плотности расплава нельзя связать с какими-либо побочными процессами, так как оно характерно для чистого бинарного сплава Fe—C при температурах, когда взаимодействием с тиглем еще можно пренебречь. Как уже отмечалось, увеличение температуры свыше 1550° C приводит к обратному эффекту, т. е. к возрастанию плотности. По-видимому, этот эффект связан с ослаблением связей Fe—C.

Совершенно очевидно также, что изменение структуры расплава вблизи 1550° C должно сказываться на его свойствах. Действительно, как показано в работе Ван-Цзин-тана [27] и других исследованиях, выполненных в достаточно чистых условиях, полимеры поверхностного натяжения чугуна проходят через максимум при 1550° C. Такой ход политейм свойств в сплавах других систем не известен, что также свидетельствует в пользу рассматриваемой точки зрения. При легировании расплава кремнием связи Fe—C ослабляются вследствие сильного взаимодействия между железом и кремнием, поэтому углерод при температуре более 1550° C вытесняется из раствора, в связи с чем и наблюдается увеличение плотности. Напротив, хром и марганец мало влияют на изменение плотности сплава во времени, так как вследствие сильного взаимодействия Mn—C и Cr—C процесс растворения пинокоидов, по-видимому, резко ускоряется и уже при незначительных выдержках растворение заканчивается. Поведение рядового литейного чугуна при нагреве аналогично изменению плотности синтетического сплава Fe—C—Si.

Несомненно, что многие технологические особенности литейного производства могут быть объяснены нестабильностью свойств чугуна.

ПРОЦЕССЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ ИЗ ЖИДКОГО ЧУГУНА

Основываясь на рассмотренных выше результатах экспериментальных исследований, свидетельствующих о развитой микрогетерогенности в железоуглеродистых расплавах, можно ожидать, что эта особенность строения упомянутых расплавов окажет наибольшее влияние на процессы, связанные с поглощением и выделением газов, так как чугун можно рассматривать как микрогетерогенную, неравновесную систему с огромной поверхностью раздела. В этой связи было проведено исследование, в котором изучалось влияние температуры на количество выделяющихся из жидкого чугуна газов.

§ 1. Влияние температуры на газовыделение из жидкого чугуна

Схема использованной нами [119] экспериментальной установки для определения газовыделения представлена на рис. 102. Газ из вакуумной индукционной печи 1 откачивали паромасляным вакуумным насосом 3 с последующим отсосом механическим вакуумным насосом 5 и замером его количества капиллярным реометром 6. Парортутным насосом 4 откачивали стеклянные ампулы 7, в которые производили отбор порций газа непосредственно из печи для последующего анализа на масс-спектрометре. Предварительно оценили ошибки, связанные с градуировкой и замером газа реометром, с прохождением газа через насосы, с газовыделением в процессе «холостого опыта» при данной температуре, с измерением температуры жидкого металла и, наконец, с расчетом количества газа. Общая погрешность определения количества газа составила около 8%.

Погрешность в определении состава газа на масс-спектрометре оказалась равной 15%. Порядок проведения эксперимента был следующим: около 50 г металла подвешивали к молибденовому кружку, введенному в печь через сальниковое уплотнение. В

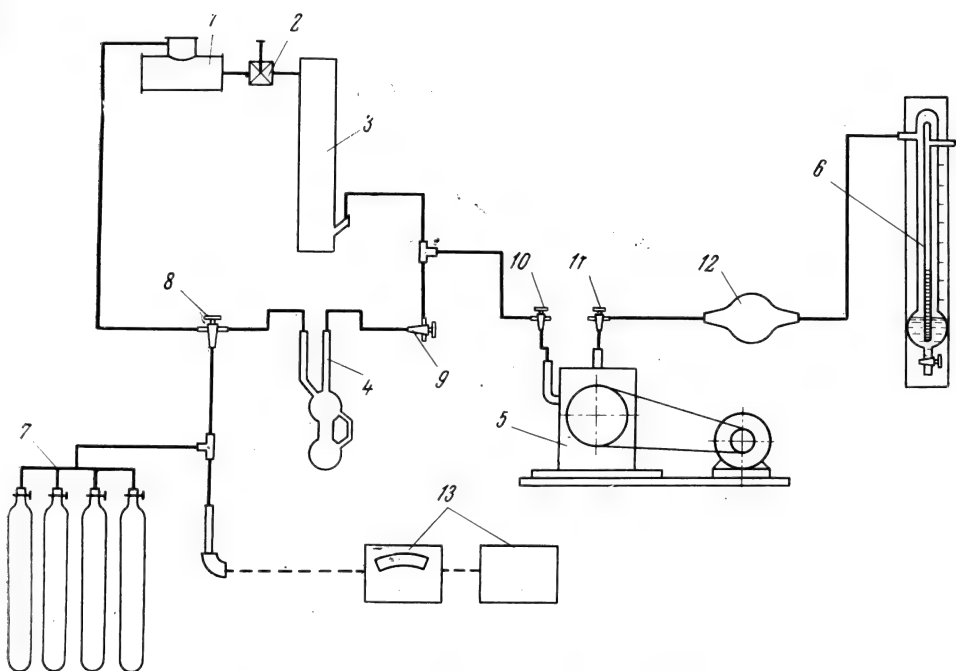


Рис. 102. Схема экспериментальной установки

1 — печь; 2 — вентиль; 3 — насос ЦВЛ-100; 4 — парортутный насос; 5 — насос РВН-20; 6 — капиллярный реометр; 7 — ампулы; 8, 9, 10, 11 — вакуумные краны; 12 — форбаллон; 13 — потенциометр

большой корундовый тигель, служивший экраном с отверстием для термопары, помещали молибденовый нагреватель, в который вкладывали второй тигель. Платино-платинородиевую термопару в корундизовом колпаке градуировали по точкам плавления чистого железа и никеля. Постоянный прижим термопары к колпачку осуществлялся специальной пружиной. Показания термопары записывались автоматическим потенциометром. Паромасляный и парортутный насосы откачивали ампулы 7 до разряжения порядка 0,01 мм рт. ст. По достижению вакуума в печи начинали нагрев молибденового блока. Регулирование мощности осуществлялось первичной катушкой высокочастотного трансформатора. Затем при заданной температуре в течение 90 мин. определяли количество газа, выделяющегося при данной температуре из всех нагреваемых частей установки (рис. 103, кривая 1). Следующий этап эксперимента заключался в опускании металла, висевшего до этого вне зоны нагрева, в тигель. При этом фиксировали изменение температуры металла (кривая 4), количество газа (кривая 2)

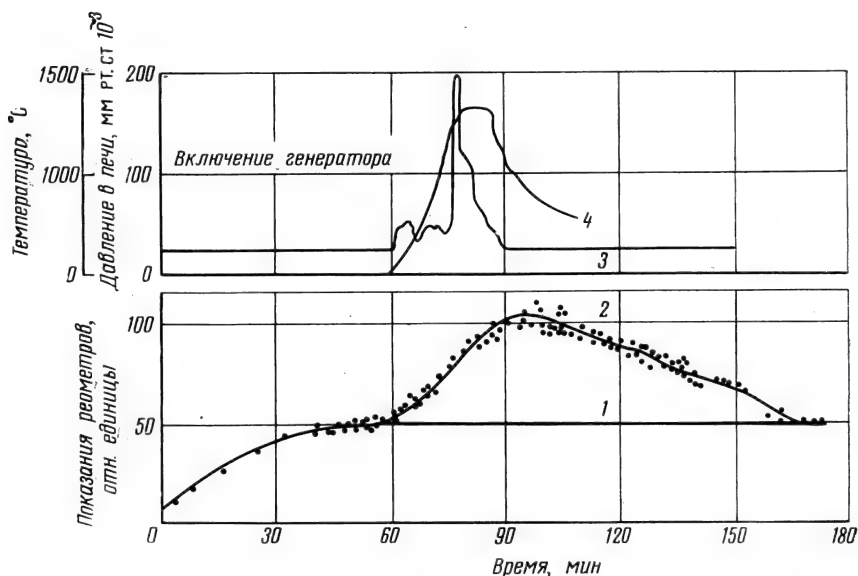


Рис. 103. Газовыделение из литейного чугуна при температуре 1580°

1 — фоновое газовыделение; 2 — собственное газовыделение; 3 — давление; 4 — температура

и изменение давления в печи (кривая 3). В момент плавления производили отбор газа во вторую пробную бюретку.

Время от момента плавления до достижения заданной температуры не превышало 1—1,5 мин. После 5 и 10 мин. выдержки также отбирали пробы газа и через 3 мин. отключали генератор.

Замер количества газа продолжали, так как реометр обладает большим сопротивлением для потока газа. Фиксацию количества газа заканчивали обычно через 150 мин. до начала опыта, когда весь выделившийся из металла газ проходил через реометр. Количество его определяли как площадь между кривыми «холостого опыта» и собственно опыта в координатах расход газа — время. При масс-спектрометрическом анализе учитывали состав газов холостого опыта. Разделение 28 массы на азот и окись углерода производили с помощью значений 12 и 14 масс. Шихтой для проведения плавов служил чугун следующего состава:

Состав чугуна, % . .	C	Si	Mn	P	S	O	N	H
ваграночного . .	3,54	1,48	0,38	0,13	0,053	0,027	0,012	0,0080
синтетического . .	4,37	0,05	0,06	0,019	0,017	0,026	0,007	0,0016

Для изучения влияния модификаторов на газовыделение из чугуна в него вводили магний, церий, лантан, иттрий и для сравнения алюминий. Присадки вводили в виде никельмагниевого лигатуры

Таблица 7.1
Удельное газовыделение и состав выделившихся газов

Температура, °C	Газовыделение, см³/100 г		Невязка баланса, см³/100 г
	эксперимент	расчет по хи- мическому анализу	
<i>Чугун ваграночный</i>			
1320	16,50	18,40	-1,90
1440	21,80	21,82	—
1580	27,00	21,80	+6,20
1600	28,92	23,30	+5,62
1640	40,20	33,80	+6,40
1760	40,50	44,60	-4,10
<i>Чугун синтетический</i>			
1320	23,4	39,40	-16,0
1630	42,30	47,70	-5,4
1750	42,5	41,80	-0,7

(20% Mg), лигатуры ФМЦ-5 (50—60% Ce, 25—30% La, 5—7% Mg, до 10% Fe, остальное — неодим, празеодим и другие РЗМ). Лантан, иттрий и алюминий были в виде технически чистых металлов (9,8%). Все упомянутые добавки вводили в металл с помощью колокольчика из железной фольги. Удельное газовыделение и состав выделившихся газов приведены в табл. 7.1 и на рис. 104.

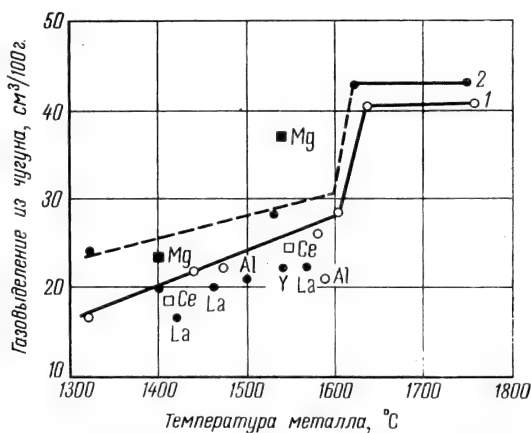


Рис. 104. Зависимость газовыделения от температуры
1 — литейный чугун; 2 — перелитый

Использованная методика позволяет составить материальный баланс газовыделения (табл. 7.1): сопоставляя количество газов, выделившихся из металла, определяемое методом вакуумплавления, с объемом газа известного состава, зафиксированным реометром и проанализированным на масс-спектрометре.

Оценим возможность протекания реакции взаимодействия чугуна с тиглем: $Al_2O_{3\text{ тв}} 3[C] = 2[Al] + 3CO_{\text{газ}}$. Показателем протекания этой реакции может служить содержание алюминия в металле, однако увеличение алюминия по сравнению с исходным металлом обнаружено не было, что, очевидно, объясняется кратким временем контакта металла с тиглем (~ 10 мин.).

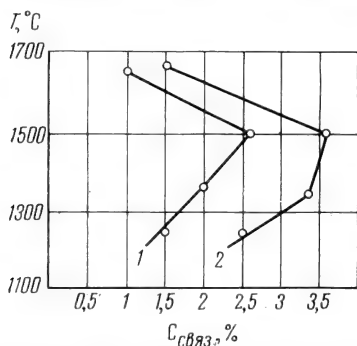


Рис. 105. Изменение количества графита и связанного углерода в зависимости от температуры и времени выдержки [83]

1 — 5 мин., 2 — 10

Возможность газовыделения из масла также проверена контрольными замерами, при которых в систему в отпаянной ампуле вводили определенный объем газа. Оценка точности измерений осуществлялась сравнением количества введенного газа, измеренного реометром. Эксперимент показал, что этим источником ошибок можно пренебречь. Таким образом, побочные реакции не могут служить источником дополнительного газовыделения.

Возможности использованной в данном случае методики позволяют сделать лишь следующие выводы.

При температуре около 1600°C наблюдается резкое увеличение газовыделения из чугуна. Это явление связано с установленным ранее изменением структуры ближнего порядка в жидком железе и его сплавах с углеродом. Как было показано ранее, температура изменения структуры ближнего порядка для сплавов, соответствующих по составу чугунам, лежит в районе 1550°C . Выше этой температуры силы связи между углеродом и железом ослабевают, в связи с чем изменяются количество, форма и характер распределения графита. Об этом же свидетельствуют кривые, представленные на рис. 105 [83]. Полученные нами данные позволяют утверждать, что и силы связи газ — металл в чугуне резко ослабевают при температуре выше 1600°C . С этой точки зрения дегазация чугуна должна осуществляться наиболее полно при температуре более 1600°C .

Введение церия, лантана, иттрия и алюминия уменьшает общее газовыделение, в то время как при модифицировании магнием газовыделение резко увеличивается. Это может быть объяснено тем, что температура кипения церия, лантана, иттрия и алюминия значительно выше температуры жидкого чугуна, поэтому при введении указанных элементов паровой пузырь не образуется в противоположность магнию. Механизм рафинирующего действия пузырей газа неоднократно освещался в литературе [84] и пояснений не требует. Различие в воздействии магния на чугун по сравнению с другими присадками заключается, возможно, в том, что при введении церия, лантана, иттрия и алюминия происходит не удаление газов из системы, а лишь связывание их в прочные соединения. Все упомянутые выше добавки как дегазаторы действуют одинаково, т. е. введение их уменьшает содержание газов в чугуне до примерно одного уровня, однако форма графита в чугуне, содержащем, например, алюминий, существенно отличается от форм графита в цериевом или иттриевом чугунах.

Результаты, полученные из материального баланса процесса (см. табл. 1.7), не столь очевидны вследствие недостаточной точности как методов анализа газов, так и использованной нами методики измерения газовыделения, но и эти данные представляют интерес, тем более что их достоверность может быть проверена сопоставлением с другими исследованиями. Содержание углерода в чугуне близко к концентрации насыщения, поэтому можно ожидать совпадения результатов, полученных обоими методами при одинаковой температуре (около 1600° С), однако невязка баланса при этой температуре почти вдвое превышает возможную ошибку опыта. Это дает основание предположить, что возможно существует какой-то дополнительный источник газовыделения, не проявляющийся при экстракции газов из металла, находящегося в графитовом тигле, ибо, как показано выше, развитие побочных реакций в наших условиях, по-видимому, не имеет места. Остается допустить в качестве одного из объяснений, что удаление газа из расплава, находящегося в графитовом тигле, затруднено не только вследствие высокой вязкости металла, особенно при наличии кремния, но и вследствие постоянного растворения в чугуне стенок тигля, загрязненных адсорбированными газами. Известно [85], что графит имеет большое число закрытых пор, а длительная дегазация графита очищает, но лишь частично его поверхность. Таким образом, причиной дополнительного газовыделения может быть разложение окислов, адсорбированных на поверхности графита. Поверхностные окислы типа $\begin{matrix} \equiv\text{C} \\ \diagup \\ \equiv\text{C} \end{matrix} \text{O}$, назы-

ваемые кетонными, энольными или кето-комплексами, были открыты и изучены еще М. А. Шиловым. Роль поверхностных соединений в сорбционной технике хорошо известна, однако при

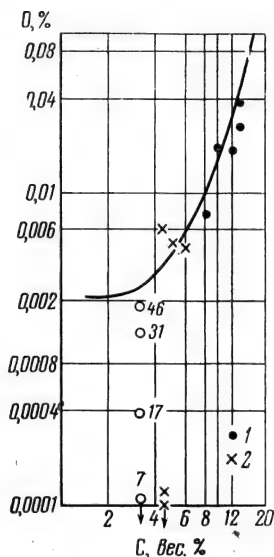


Рис. 106. Влияние углерода на растворимость кислорода в системе Fe—C

1 — собственные данные; 2 — по данным [84]; цифры — продолжительность выдержки в днях

рассмотрении металлургических процессов изменением состава поверхности графита необоснованно пренебрегают [86]. Характерной особенностью поверхностных соединений является их высокая теплота образования (до 200 ккал/моль). Если упомянутые выше данные о материальном балансе газовой выделении не исключают возможности связать дополнительное газовыделение с поверхностными окислами, то приведенные ниже косвенные факты непосредственно подтверждают наличие такой связи.

1. Растворимость водорода в заэвтектических чугунах возрастает с увеличением содержания углерода [81]. Аналогичное явление, а именно адсорбция газов на нерастворимых в металлах пленках окислов, установлено при изучении взаимодействия газов с жидким алюминием, растворимость водорода в котором в зависимости от содержания окислов в расплаве колеблется в пределах 0,05—0,069 см³/100 г [87].

2. Концентрация кислорода в жидких железоуглеродистых расплавах может быть определена по эмпирическому уравнению [88].

$$\lg [\% \text{ O}] = - \lg K - \lg [\% \text{ C}] + 0,19 [\% \text{ C}], \quad (65)$$

$$\lg K = \frac{2975}{T} + 1,06. \quad (66)$$

Кривая, соответствующая этому уравнению, представлена на рис. 106, куда нанесены также наши данные, отвечающие сплавам, содержащим до 12,75% C, выплавленным в закрытых графитовых тиглях и в атмосфере гелия. Из рис. 106 следует, что, несмотря на различие в температуре и давлении, содержание кислорода в опытных плавках соответствует упомянутому уравнению, что подтверждает сделанный в работе [82] вывод о слабой зависимости содержания кислорода в расплаве от температуры и давления. Отметим, что для объяснения увеличения содержания кислорода в железоуглеродистых расплавах было выдвинуто предположение о «разрыхлении» структуры расплава по мере обогащения металла углеродом [82]. Однако проведенные нами измерения плотности

железоуглеродистых расплавов показали, что свободный объем уменьшается после достижения концентрации порядка 2% С, поэтому объяснение, данное в [82], неприемлемо. Больше оснований полагать, что увеличение содержания кислорода в металле связано с возрастанием числа пакетов графита и их поверхности. Если предположение о существовании поверхностных окислов правильно, то чугун, полученный растворением в жидком железе предварительно дегазированного графита, должен иметь меньшее содержание кислорода, чем это следует из уравнения (66). Для проверки этого предположения был произведен следующий эксперимент. Тигель из спектрально чистого графита в течение 18 час. дегазировался в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. при температуре более 2 000°C. Затем температура была понижена до 1550° и в тигель сброшено весьма чистое железо, содержавшее около 0,010% О. Содержание кислорода в чугуне, который был получен описанным методом, оказалось ниже предела возможностей установки, т. е. ниже 0,0010%.

Аналогичный эксперимент, но с чугуном, содержащим 3,4% С, описан в [84], где показано, что содержание кислорода возрастает в зависимости от времени выдержки. Данные работы [84] также приведены на рис. 106. Увеличение концентрации кислорода в сплавах, содержащих более 2% С, можно рассматривать как следствие адсорбции кислорода на пакетах графита.

§ 2. Кинетика газовыделения при модифицировании жидкого чугуна

Сделанное выше предположение об образовании на пакетах графита поверхностных соединений нуждается в дополнительной экспериментальной проверке. С этой целью с помощью масс-спектрометра изучена кинетика газовыделения из чугуна в процессе модифицирования. Применение масс-спектрометра позволяет получить значительно более надежные и объективные данные, чем другими методами [84]. Исползованная методика позволяла практически безынерционно анализировать газ. При этом полностью исключено взаимодействие с тиглем, а точность анализа составляет 10—15%. Опыты проводили на установке для плавки металлов во взвешенном состоянии, соединенной с масс-спектрометром, в котором осуществляли непрерывный анализ газов. Установка состояла из индукционной вакуумной печи (рис. 107), питающейся от лампового генератора, и вакуумной системы (азотная ловушка, диффузионный насос, вакуумный насос, обогреваемый трубопровод из нержавеющей стали) и масс-спектрометра. В опытах использовали литейный чугун следующего состава (в %): 3,54 С; 1,48 Si; 0,38 Mn; 0,13 P; 0,053 S; 0,027 O_{ср}; 0,012 N_{ср}; 0,03% Н_{ср}. Шарики чугуна весом до 3 г загружали в печь (рис. 107) и производили откачку системы до 10^{-4} мм рт. ст.,

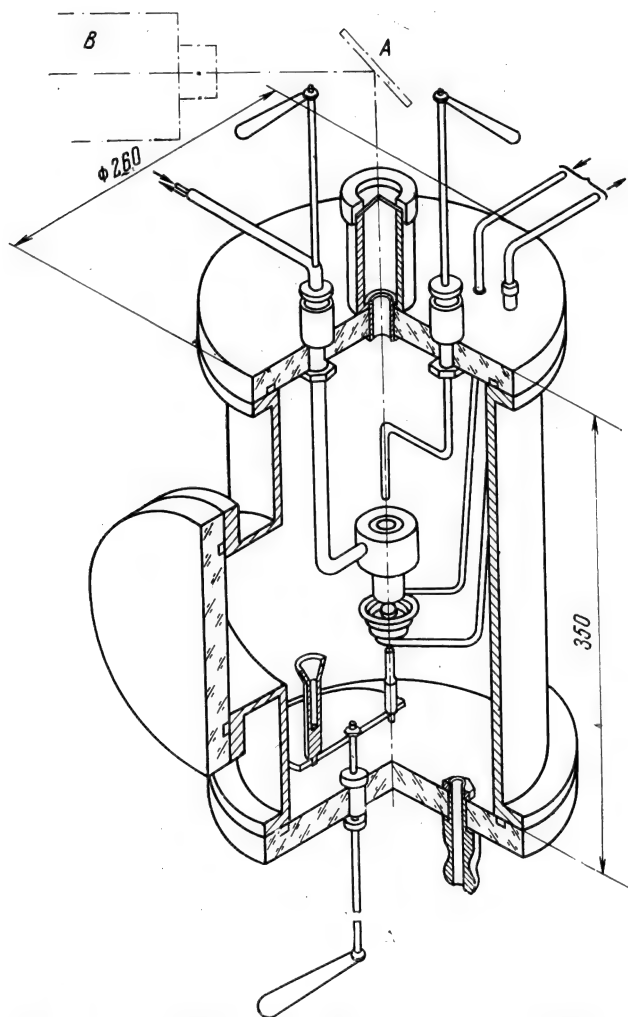


Рис. 107. Установка для плавки металла во взвешенном состоянии

затем отключали печь от насосов, открывали натекаТЕЛЬ масс-спектрометра, который сообщался через подогреваемую трубку из нержавеющей стали с печью, и включали генератор для нагрева металла. Замер температуры капли во взвешенном состоянии производили автоматическим цветовым пирометром ЦЭП-3М. Фиксировали изменение 28 массы (CO и N_2), 44 массы (CO_2), 2 массы (H_2) и 14 массы (N_2) при плавлении и выдержке (3—3,5 мин.)

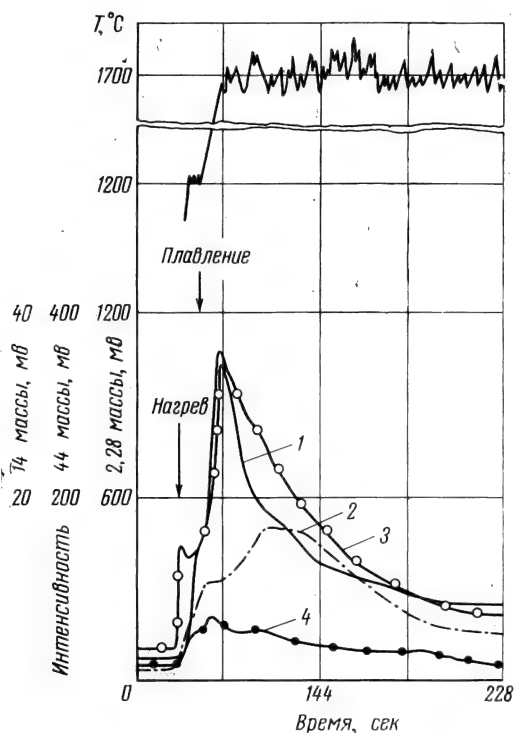


Рис. 108. Газовыделение из литейного чугуна

1 — CO; 2 — H₂; 3 — CO₂; 4 — N₂

(рис. 108). Ввиду того что основными компонентами газа, выделявшимися из металла, были окись углерода и водород, то в дальнейшем исследовали поведение только этих газов. Попутно исследовано поведение серы при модификации. С этой целью фиксировали выделение (32 массы) S и (64 массы) S₂. Модифицирование осуществляли лигатурой магний — никель. Кроме того, для сравнения в металл вводили алюминий и медь. Из анализа экспериментальных кривых (рисунки 108, 109) можно сделать следующие выводы.

1. Газовыделение начинается еще в твердом состоянии вблизи температуры плавления, однако максимальная интенсивность газовыделения наблюдается в жидком состоянии вскоре после плавления.

2. Скорость выделения газов, присутствующих в чугуне, убывает в ряду: CO → CO₂ → H₂ → N₂. Интенсивность газовыделения оценена по углу наклона кривых газовыделения.

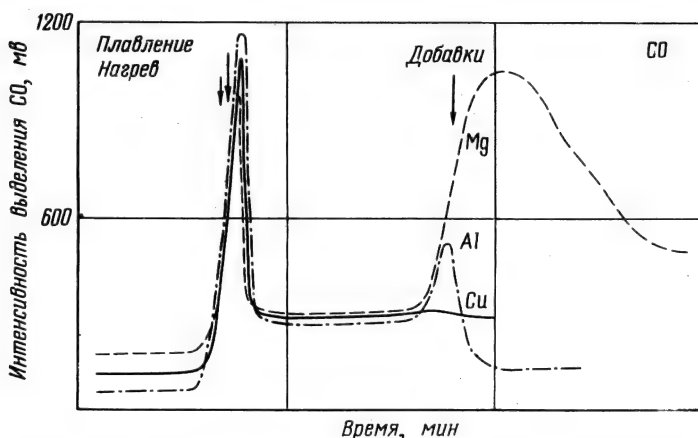


Рис. 109. Выделение СО при введении добавок алюминия, магния, меди

3. Введение магния приводит к выделению из металла водорода, окиси углерода и в меньшей степени газообразной серы.

4. Введение алюминия сопровождается выделением СО и водорода и никак не сказывается на переходе серы в газовую фазу.

5. Введение меди также слабо влияет лишь на выделение окиси углерода.

Полученные данные однозначно указывают, что большая часть газов выделяется из чугуна при плавлении, несмотря на увеличение растворимости по мере повышения температуры. Диссоциация окислов, в которые связан кислород при температуре плавления (1200°C), даже в вакууме, конечно, исключена, поэтому можно утверждать, что при плавлении происходит выделение газа, находящегося в порах и пустотах металла. Этот процесс успешно развивается в твердо-жидком состоянии, когда нарушается сплошность металла, и затухает при полном расплавлении, так как в момент плавления давление выделения возрастает на величину

$$\Delta P = \gamma h + 2\sigma r^{-1}, \quad (67)$$

где γ — плотность жидкого металла; h — высота столба; σ — поверхностное натяжение; r — радиус газового пузырька. Затухание газовой выделения наблюдается потому, что всплывание мелких пузырьков газа в расплаве происходит весьма медленно. Действительно, скорость подъема пузырька газа в жидкости (v) определяется согласно [163] выражением

$$v = 0,05 d_T^2 \gamma_M^{0,04} (\gamma_M - \gamma_T)^{0,9} \eta_M^{-1}. \quad (68)$$

Подставляя соответствующие значения для вязкости и плотности чугуна, получаем

$$v \simeq 12,6d^2 \cdot 10^3 \text{ м/сек}, \quad (69)$$

т. е. пузырьки диаметром менее 0,1 мм практически постоянно присутствуют в расплаве.

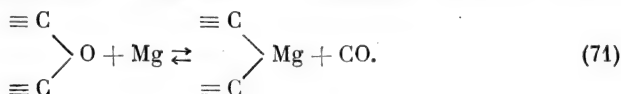
Как видно из рис. 108 и 109, выделение СО прекращается почти сразу же после плавления, в то время как водород медленно удаляется из расплава. Это явление можно объяснить различием в скоростях диффузии СО и Н₂ из пузырька. Неоднозначность анализа газов, содержащихся в чугуне, на что неоднократно указывалось в литературе, в значительной мере объясняется, по-видимому, присутствием пузырьков СО, удаление которых чрезвычайно затруднено, особенно в чугуне, где в избытке имеются готовые поверхности раздела в виде пакетов графита. Действительно, сила прилипания пузырька в твердой стенке определяется выражением

$$F = 2\pi r \sigma \sin \theta, \quad (70)$$

где r — радиус контакта; σ — поверхностное натяжение; θ — краевой угол смачивания графита расплавом.

Чугун имеет положительный температурный коэффициент поверхностного натяжения до 1550°C, поэтому с увеличением температуры сила прилипания пузырька к поверхности возрастает. С увеличением же температуры анализа выше 1550°C существенно возрастает вязкость расплава и трудности анализа еще более увеличиваются.

Из теории процессов коагуляции известно, что при наличии в системе частиц различных размеров вероятность их столкновений резко возрастает. Например, 10-кратное различие в диаметрах увеличивает вероятность столкновений втрое, а 100-кратное в 25 раз и т. д. Еще более возрастает вероятность столкновений в потоке, а также в случае удлинённых частиц [77]. В жидком чугуне как раз реализуются наиболее благоприятные условия для столкновений (крупные пузырьки газа и удлинённые пакеты графита, интенсивно перемещающиеся в металле под действием конвекции и броуновского движения). Приведенные выше соображения дают основания утверждать, что в контакте с пузырьками окиси углерода (водород диффундирует сквозь толщу металла) успевает побывать огромное число пакетов графита. В результате контакта пузырьков газа с пакетами графита несомненно развиваются процессы хемосорбции. Газовыделение при модифицировании может быть объяснено лишь восстановлением поверхностных окислов, модификаторами, например, по реакции



Как видно из приведенных на рис. 108 кривых, введение магния и алюминия сопровождается интенсивным выделением окиси углерода и водорода. Небольшим газовыделением сопровождается и легирование расплава медью. Увеличение окиси углерода после введения добавок наиболее характерно, так как ни один из названных металлов не содержит углерод. Напротив, содержание водорода в магнии и алюминии значительно, поэтому выделение водорода может быть следствием перехода его из модификатора в металл. Можно предполагать, что, помимо отмеченного выше выделения СО в результате восстановления поверхностных соединений, появление окиси углерода при введении модификаторов может быть следствием и локального разогрева металла за счет экзотермической реакции образования раствора модификатора в железе. Для проверки этого предположения мы ввели в чугуны медь, так как известно, что процесс растворения меди в железе сопровождается поглощением тепла. В этом случае выделения окиси углерода вообще не должно было бы быть. Тем не менее наблюдается, правда, незначительный пик 28 массы. Возможность разогрева металла при введении модификаторов удобно оценить путем сравнения теплот растворения магния и алюминия. Можно утверждать, что они практически одинаковы и, следовательно, должно быть одинаковое газовыделение. Действительно, согласно правилу термохимической логарифмики

$$\Delta H_{\text{Al}}^{\text{Fe}} / \Delta H_{\text{Mg}}^{\text{Fe}} \simeq \lg (Z_{\text{Al}} / Z_{\text{Mg}}) \simeq 1,10, \quad (72)$$

где Z — порядковый номер элемента.

Таким образом, предположение о локальном разогреве чугуна при введении в него модификатора не подтверждается расчетом и противоречит эксперименту. По эффекту, оказываемому добавками на выделение СО, их можно расположить в ряд $\text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Cu}$. Как известно, адсорбция определяется в первом приближении давлением адсорбента.

$$a = kP. \quad (73)$$

Давление же пара указанных элементов убывает в ряду $\text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Cu}$ (при 1450°C $P_{\text{Mg}} \sim 10 \text{ атм}$, $P_{\text{Al}} = 0,01 \text{ атм}$, $P_{\text{Cu}} = 0,0001 \text{ атм}$) симбатно с уменьшением высоты пиков СО на кривой газовыделения. Этот эффект указывает на справедливость сделанного выше предположения о том, что газовыделение при введении модификатора является следствием адсорбции последнего на пакетах графита, сопровождающейся восстановлением поверхностных окислов. Вопрос о влиянии адсорбции модификатора на графитообразование рассмотрен в следующей главе.

СОСТОЯНИЕ УГЛЕРОДА В ЖИДКОМ ЧУГУНЕ И ПРОЦЕСС ГРАФИТООБРАЗОВАНИЯ

§ 1. Представления о состоянии углерода в жидком чугуне

Вопрос о состоянии углерода в жидком чугуне имеет принципиальное значение для развития как теории, так и практики литейного производства, однако эта проблема и поныне еще далека от окончательного решения.

Известны по крайней мере четыре точки зрения относительно формы существования углерода в жидком чугуне.

1. Согласно одной из них углерод присутствует в расплавах системы Fe—C в виде положительно заряженных ионов: C^{3+} и C^{4+} . Этот вывод основывается главным образом на экспериментах по электропереносу, в которых наблюдалось увеличение концентрации углерода на катоде при пропускании постоянного тока через твердую стальную проволоку [94—96]. Электролитический эффект в сплавах, находящихся в жидком состоянии, изучен в [97] и [98], причем сплавы, насыщенные углеродом, рассмотрены лишь в работе [97], методика проведения которой не безупречна. Таким образом, прямые экспериментальные данные, подтверждающие предположение, что основной формой существования углерода в жидком чугуне является ион C^{4+} , практически отсутствуют.

2. Образование атомарного насыщенного раствора углерода в жидком железе еще менее обосновано. Известно, что растворение может иметь место лишь при благоприятном сочетании объемного и электрохимического (электроотрицательность) факторов. Указанные факторы не благоприятны для растворения углерода в жидком железе. По Мотту [53] при образовании раствора должно соблюдаться неравенство

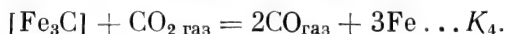
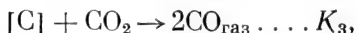
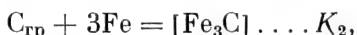
$$2RT \geq 0,5(V_A + V_B)(\delta_A - \delta_B)^2, \quad (74)$$

где $\delta = \Delta H_{\text{исп}}^{1/2} V_A^{-1/2}$; V_A — атомный объем.

Выражение (74), как уже отмечалось, проверено на 486 бинарных системах и в большинстве случаев оказалось справедливым. Исключение составляют несколько систем и в том числе система Fe — C. Предположение [99], что внедрение атомов углерода не-

полностью аналогично формированию твердых растворов и, в частности, сопровождается раздвиганием атомов железа и увеличением свободного объема, противоречит эксперименту, особенно в рассматриваемой области концентраций (более 3% С).

3. Третья точка зрения базируется на известной работе Даркена [67], в которой рассмотрено равновесие следующих реакций:



Подбирая значения констант $K_1 - K_4$ и зная предел растворимости углерода при данной температуре $\Sigma C_{\text{общ}}$, можно определить молярные доли карбида и атомарного углерода в выражении $[\text{C}]_{\text{ат}} + C_{\text{Fe}_3\text{C}} = \Sigma [\text{C}]_{\text{общ}}$. Согласно [67], в расплаве помимо атомарного углерода присутствует еще и низший карбид железа Fe_3C . Как правильно отмечено В. И. Явойским, использованный Даркеном метод является условным и, следовательно, ненадежным, ибо всегда «можно подобрать значение констант равновесия $K_1 - K_4$ для любых заранее предложенных стехиометрических формул карбида» [100]. Ошибочность представлений Даркена стала очевидной после того, как экспериментально были построены полные диаграммы состояния систем $\text{Fe} - \text{C}$, $\text{Ni} - \text{C}$ и $\text{Co} - \text{C}$ [101], причем было однозначно показано, что карбиды типа Me_3C плавятся инконгруэнтно и, следовательно, вероятность сохранения в расплаве наследственной структуры ближнего порядка, характерной для карбидов, мала.

Предположения о наличии в жидком чугуне нерастворенного (свободного) графита высказывались неоднократно. Так, еще в сороковых годах Ю. А. Нехендзи и А. М. Самарин [102] сформулировали общее представление о металлическом расплаве как о микрогетерогенной, термодинамически неустойчивой системе. Наличие в жидком чугуне «некоторого количества субмикроскопического графита (0,08—0,3%)» отмечалось также в известных монографиях [11, 83, 103, 104] и особенно в работах Д. П. Иванова [73]. Наши исследования [105], выполненные современными методами физико-химического анализа, позволили получить дополнительные данные о количестве, размерах и происхождении пакетов графита. Для удобства дальнейшего изложения перечислим лишь некоторые выводы упомянутых работ.

1. Жидкий чугун при температуре литейных процессов представляет собой микрогетерогенную систему, состоящую из дисперсионной среды (насыщенный раствор углерода), и диспергированной фазы (пакеты графита), причем последняя имеет размер порядка $10^{-6} - 10^{-7}$ см.

2. Растворение графита в жидком железе протекает путем скалывания пакетов с последующим расщеплением на отдельные гексагоны и атомы.

3. Пакеты графита, присутствующие в расплаве, покрыты поверхностными соединениями.

Следует подчеркнуть, что принципиальная возможность присутствия пакетов графита в жидком чугуна не вызывает сомнений, дискуссионным является лишь вопрос об их количестве, размерах и о связи с дисперсионной средой.

Совершенно очевидно, что решение этих вопросов, тривиальных для коллоидной химии, может быть получено при использовании аппарата последней. К сожалению, современные представления коллоидной химии, так же как и достижения в области изучения структуры и свойств графита (диспергированной фазы чугунов), малоизвестны металлургам, по этой причине представляется целесообразным сопоставить результаты изучения физико-химических свойств железоуглеродистых расплавов [105] с данными о структуре графита и свойствах его коллоидных растворов.

§ 2. Идентичность структуры графита, выделенного из чугуна, и структуры естественного графита

Совокупность известных данных о строении графитных образований в чугунах [11, 106, 107] позволяет утвердительно ответить на вопрос, поставленный в заголовке. Действительно, согласно весьма тщательной работе [108] параметры решетки графита, полученного в различных условиях, меняются незначительно. Отметим, что для графита характерно образование так называемых слоистых соединений путем внедрения инородных атомов между углеродными сетками без значительного изменения межатомных расстояний (C—C) внутри базового гексагона. Ниже приведены данные о некоторых слоистых соединениях, а на рис. 110 представлена структура слоистого соединения C_8K [85].

Приближенная формула

соединения $C_8K, C_8Na, C_8Rb, C_8Cs, C_8Li, C_8Br, C_8FeCl_3$

Расстояние между сет-

ками, Å 5.40 4.60 5.65 5.94 6.90 7.05 9.45

Совершенно очевидно, что если атомы цезия ($r_{Cs} = 2,68 \text{ Å}$) могут внедряться между сетками графита, то еще более вероятно образование слоистых соединений графита с железом ($r_{Fe} = 1,26 \text{ Å}$)¹. Внедрение инородных атомов в другие слоистые кристал-

¹ Конобеевский [69] пришел к такому выводу еще в 1929 г., однако этой важной экспериментальной работе не было уделено в то время должного внимания. В дальнейшем были получены подтверждения этой точки зрения [109, 110].

лы (бентонит, монтмориллонит и др.) не вызывает, как правило, глубокого изменения положения электронных орбит в графите, напротив, имеет место более глубокое электронное взаимодействие между внедренными группами и углеродными макромолекулами, причем, по-видимому, возможны весьма различные типы связи между π -электронами гексагонов и внедрившимися комплексами, в связи с чем в графит могут быть внедрены молекулы многих веществ, в том числе окислов, сульфидов и особенно хлоридов. В работе Крофта [110] отмечена высокая термическая устойчивость окислов и сульфидов железа, растворенных в графите. Окислы и сульфиды других металлов внедряются в значительно меньшей степени, а полученные соединения имеют неопределенный состав.

Таким образом, пакеты графита, присутствующие в расплаве, являются фактически геттером и всегда должны содержать инородные образования, количество и состав которых зависят от предыстории исследуемого образца. Именно этим обстоятельством следует объяснить различия между параметрами решетки пластинчатого, глобулярного или естественного графита, а также расхождения результатов отдельных авторов при оценке состава графита и количества β -структуры. Необходимо констатировать, что, помимо очевидного вывода о различных условиях роста пластинчатого, глобулярного и иных видов графита, исследования состава и структуры графита, выделенного из чугуна [111—113], не могут дать иной полезной информации. К тому же методика выделения включений, особенно электролизом, не гарантирует идентичности препарата и собственно включения чугуна. Значительно более надежные результаты можно получить, используя метод рентгеновской теневой микроскопии, с помощью которого можно показать,

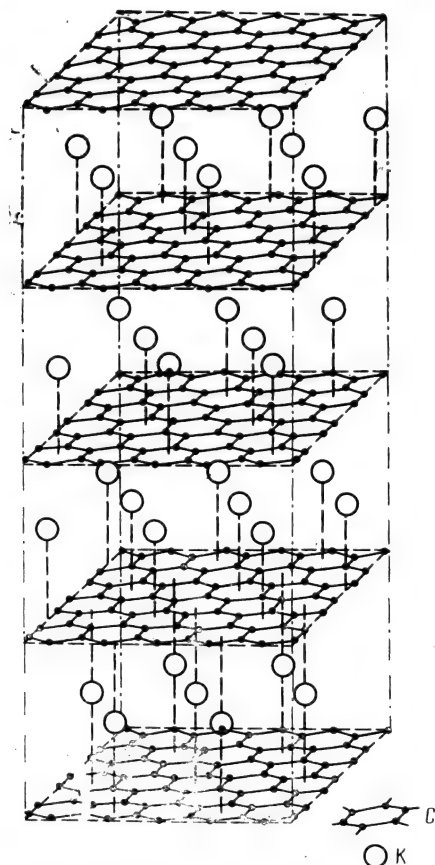


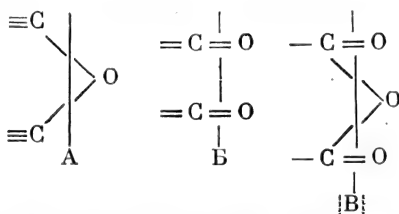
Рис. 110. Слоистое соединение графита C_8K

что многие включения графита содержат прослойки металла, присутствие которого несомненно и определяет ферромагнетизм шаровидного графита, отмеченный в [112], т. е. ферромагнетизм не является, по нашему мнению, характерным свойством именно глобулярного графита. Несомненно, что в процессе выделения включений прослойки железа, попавшие внутрь глобулей, должны сохраняться в большей степени, чем между лепестками пластинчатого графита, что и определяет суммарную величину магнитной восприимчивости включения.

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что и при внедрении посторонних атомов слоистость решетки графита сохраняется, причем слои углеродистых макромолекул полностью сохраняют присущую им структуру и ароматический характер [85]. Это дает основание рассматривать сетку гексагонов как гигантскую макромолекулу или макроион.

§ 3. Особенности строения поверхностных слоев графита

В известной нам литературе по литью полностью игнорируется тот факт, что в окислительной среде поверхность графита покрыта специфическими образованиями, получившими название поверхностных соединений [114, 115]. Поверхностные реакции не приводят к образованию новых веществ, которые можно было бы выделить в чистом виде, тем не менее между поверхностными атомами твердого тела и окружающей средой возникает химическая связь, причем атомы твердого тела, вступившие в поверхностную реакцию, «не порывают связи с другими атомами, составляющими пространственную решетку твердого тела». Поскольку свойства соединения определяются характером химической связи, поверхностные соединения могут иметь те же свойства, что и объемные, т. е. проявлять свойства кислоты, основания, соли и т. д. Схематически поверхностные соединения, стехиометрия которых неопределенна, могут быть представлены следующим образом (для системы графит — кислород)¹:



Совершенно очевидно, что чем сильнее межчастичное взаимодействие в твердом теле, тем легче образуются поверхностные соеди-

¹ Поверхность графита показана пунктиром.

нения и тем труднее протекают объемные реакции. В первом приближении критерием межчастичного взаимодействия может служить температура плавления или величина атомного объема. В соответствии с величиной атомного объема наибольшей склонностью к образованию поверхностных соединений должны обладать углерод, алюминий, кремний и другие элементы, занимающие средины

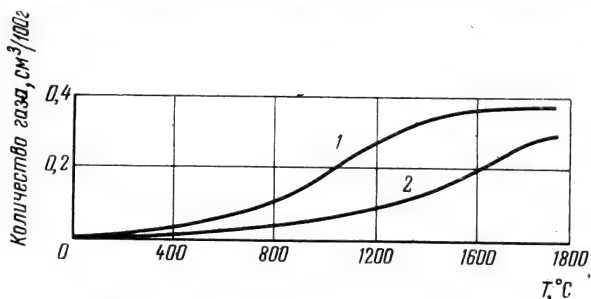


Рис. 111. Газовыделение из графита

1 — промышленный графит; 2 — спектральный чистый графит

больших периодов. Особый интерес представляют, конечно, соединения на поверхности графита, которые оказывают решающее влияние на кинетику реакций. Как показано в [116], образование поверхностных окислов резко снижает каталитический эффект графита, так же как и образование поверхностных сульфидов, в частности, адсорбция серы на графите при 600°C достигает по [116] 760 мг/100 г. По-видимому, не только сера и кислород, но и другие элементы, близкие к ним по свойствам, могут образовывать поверхностные соединения.

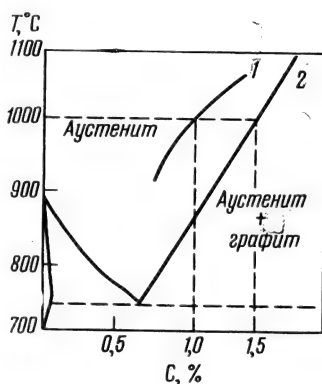
Какова вероятность образования поверхностных соединений на пакетах графита, присутствующих в жидком чугуне? Поскольку растворение углерода в жидком железе происходит в реальных процессах главным образом в окислительной среде, то можно утверждать, что графит всегда покрыт поверхностными соединениями, преимущественно окислами и сульфидами. Имеется также большое количество данных, которые не составляют сомнений в устойчивости поверхностных окислов графита при температуре литейных процессов. Так, например, по [117] среднее значение σ_b графита на воздухе при 1000°C равно 575 кГ/см², а в вакууме при той же температуре — 680 кГ/см², т. е. атмосфера оказывает существенное влияние на механические свойства графита, причем даже при высоких температурах не происходит полного очищения поверхности. К такому же выводу приводит и исследование кинетики газовыделения из графита [118] (рис. 111), которое в заметных количествах наблюдается даже при 2000°C, причем выше 1000° выделяется почти чистая окись углерода (при более низкой температуре в выделившемся газе содержится: 16% H₂, 13% CO₂,

56% CO и 14% N₂). Выделение из графита только окиси углерода при высоких температурах является следствием разложения поверхностных комплексов. Выделения окиси углерода можно ожидать не только под действием температуры, но и за счет реакции восстановления. Проверке этого предположения посвящены описанные нами выше эксперименты, в которых показано, что введение в жидкий чугун магния, алюминия или меди вызывает выделение окиси углерода, особенно интенсивное в первом случае. Таким образом, имеются прямые экспериментальные доказательства наличия поверхностных соединений на пакетах графита, присутствующих в жидком чугуне.

Необходимо особо рассмотреть вопрос влияния поверхностных соединений графита на растворимость его пакетов в жидком железе. Как справедливо отметил А. А. Жуков [120], базируясь на результатах экспериментальных работ Чипмана и др. [121], по мере увеличения содержания кислорода заметно увеличивается растворимость углерода. Аналогичное явление обнаружено, как известно [122], в твердом состоянии при 1000°C (рис. 112). Теплота образования поверхностных соединений углерода с кислородом весьма велика (более 150 ккал/г-атом) и, во всяком случае, выше теплоты растворения кислорода в насыщенном углеродом расплаве железа, поэтому можно утверждать, что большая часть кислорода в системе Fe — C — O связана с графитом в виде поверхностных

Рис. 112. Влияние кислорода на растворимость углерода в аустените

1 — $20 \cdot 10^{-6}$ [O]; 2 — $650 \cdot 10^{-6}$ [O]



окислов. Именно это обстоятельство, как выяснилось, способствует увеличению растворимости углерода. Каков механизм этого явления? В качестве рабочей гипотезы можно допустить, что увеличение содержания кислорода на графите способствует его диспергированию, т. е. расщеплению на более тонкие пакеты и отдельные гексагоны, так как внедрение атомов кислорода увеличивает межатомные расстояния настолько, что может произойти разрыв пакета. На справедливость такого допущения пока указывают

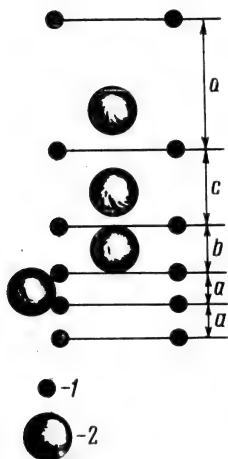


Рис. 113. Схема отслоения базисных плоскостей графита под влиянием кислорода

1 — атом углерода; 2 — атом кислорода; $a \approx 3,35 \text{ \AA}$;
 $b > 3,35$; $c \gg 3,35$; $d \gg 11 \text{ \AA}$

лишь косвенные данные. Прямое наблюдение с помощью рентгеновских лучей лежит за пределами возможностей методики.

Кислородные соединения графита представляют собой ангидрид графитной кислоты, а по Убеллоде [85] при увеличении межбазисного расстояния в решетке окиси графита более 11 \AA происходит образование коллоидного графита.

Совершенно очевидно, что наиболее доступны для внедрения кислорода в решетку графита плоскости на границе раздела пакет — расплав (рис. 113). Они-то и отслаиваются, когда силы отталкивания, возросшие вследствие внедрения кислорода в решетку, превысят силы притяжения между гексагонами. Известно, что коагуляция частиц графита не происходит как в водной среде, так и в иных средах (ацетон, бензин, масла), в связи с чем образуются прозрачные устойчивые коллоидные растворы графита, нашедшие применение и в промышленности [123, 124]. Можно полагать, что отсутствие коагуляции связано с образованием слоя окиси графита на поверхности гексагонов. Действительно, добавка восстановителя, в частности гидразина, разрушающего поверхностный слой гексагонов, вызывает коагуляцию частиц графита; раствор из светлого превращается в темный, причем отмечается выпадение частиц диаметром до 150 \AA , содержащих после сушки 90% C; 7% O_2 ; 1,5% N_2 и 1,5% H_2 . Известно большое число способов получения коллоидных растворов графита в самых различных средах. Например, согласно одному из них, графит обрабатывается сильными окислителями ($KMnO_4$, H_2SO_4 и др.) до образования графитной кислоты, которая легко взрывается, а образующиеся после взрыва слои атомов углерода, сохраняющие структуру гексагона, растворяются в воде, масле, смолах и т. д. [125]. Важно подчеркнуть, что все способы получения коллоидного графита предусматривают окисление графита до графитной кислоты с целью облегчения диспергирования.

Итак, на основе имеющейся информации [123—125] можно полагать, что растворение графита в жидкой среде идет посредством отслаивания (скалывания) отдельных базогексагонов от пакета графита при внедрении в межбазисные промежутки посторонних атомов и особенно кислорода (см. рис. 113). Принципиальная схема процесса растворения качественно не должна зависеть от природы

растворителя, поэтому описанный выше механизм применим и для описания процесса растворения графита в металлах. Следует, однако, отметить, что хотя растворимость углерода увеличивается симбатно с увеличением концентрации кислорода в системе Fe — C — O, скорость грубого измельчения графита, т. е. скорость дробления пакетов графита в окислительной среде, резко снижается. Так, например, в [126] показано, что сухой графит может быть измельчен до частиц с размерами порядка 100 \AA с удельной поверхностью $600 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. большей, чем в промышленных сажах.

В присутствии паров воды скорость измельчения уменьшается в 10—20 раз [126]. К такому же выводу пришли и авторы работы [127], т. е. наличие на поверхности графита мономолекулярного слоя воды препятствует разрушению пакета. Этот вывод не является неожиданным, ибо известно, что окисные пленки, как правило, увеличивают предел текучести, причем в некоторых случаях на 200—300% [128].

Таким образом, влияние кислорода в виде поверхностных соединений графита двойное: он способствует увеличению растворимости углерода за счет отслаивания отдельных гексагонов, которые можно рассматривать как макроионы, но, с другой стороны, он препятствует грубому хрупкому разрушению пакета графита, образуя поверхностную пленку, увеличивающую предел текучести. Последний вывод целесообразно сопоставить с положениями общей теории диспергирования твердых тел [129—134].

§ 4. О возможности самопроизвольного диспергирования графита в жидком железе

Фундаментальными работами П. А. Ребиндера и его школы [129—134] показано, что в поверхностно-активных средах, как органических, так и особенно жидкометаллических, прочность твердых тел резко снижается. Открытая П. А. Ребиндером закономерность является общей и, следовательно, может быть применена и к системе графит — железо, точнее графит — насыщенный раствор углерода в жидком железе.

Как установлено многочисленными исследованиями, причиной понижения прочности твердых тел в расплавах является резкое падение межфазной энергии под влиянием адсорбции [134]. По аналогии с образованием новой фазы, вероятность появления трещин и сдвигов в слабых местах твердого тела, приводящих к диспергированию тела в расплаве, определяется выражением

$$W = C \exp \left(- \frac{\sigma_{12} \delta_n^2}{KT} \right), \quad (75)$$

δ_n — размер частиц; σ_{12} — межфазное натяжение; C — коэффициент, учитывающий характер напряженного состояния). В на-

шем случае (система железо — графит) вероятность даже самопроизвольного диспергирования, т. е. разрушения графита при отсутствии внешних нагрузок, весьма велика по следующим причинам:

1. Графит отличается высокой пористостью. Поверхность, доступная адсорбции, достигает $600 \text{ м}^2/\text{г}$ [135], причем большая часть пор имеет размеры порядка $(20-25) \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и 90% пор открыты.

2. При высоких температурах графит поглощает значительное количество газов, так что пакет графита всегда находится в напряженном состоянии.

3. С увеличением температуры вероятность самопроизвольного диспергирования возрастает (75).

В работах Фольмера [136] и Ребиндера [129—132] показано, что при резком снижении межфазного натяжения, даже в отсутствие значительной истинной растворимости в данной среде, твердое тело может обнаружить склонность к самопроизвольному диспергированию на коллоидные частицы размером $\sim 10^{-6} \text{ см}$. При этом образуется термодинамически устойчивый коллоидный раствор — предельно дисперсная двухфазная система из двух взаимно насыщенных, находящихся в равновесии фаз. Необходимо отметить, что при сильном понижении σ_{12} процесс диспергирования будет термодинамически выгоден, так как увеличение свободной энергии системы за счет создания большей поверхности компенсируется выигрышем в конфигурационной энтропии системы за счет равномерного распределения частиц в броуновском движении по всему объему [131]. Действительно,

$$\Delta F = \sigma_{12} \Delta A - T \Delta S, \quad (76)$$

причем ΔA — прирост свободной поверхности при образовании коллоидных частиц; ΔS — изменение энтропии; $\Delta A \sim n \delta_m^2$, где n — число частиц, а δ_m — их средний размер ($\sim 10^{-6} \text{ см}$). Энтропия смешения N_1 молей твердого вещества в N_2 молях жидкого определяется известным соотношением [130]

$$\Delta S = -k N_A (N_1 + N_2) \{ [N_1(N_1 + N_2)^{-1} \ln [N_1(N_1 + N_2)^{-1} + N_2(N_1 + N_2)^{-1} \ln [N_2(N_1 + N_2)^{-1}]] \}. \quad (77)$$

Поскольку $N_1 \ll N_2$, то

$$\Delta S = k N_A N_1 \{ \ln(N_2/N_1) + 1 \} \approx (10 \div 15) n k, \quad (78)$$

так как $N_A N_1$ — число частиц твердой фазы, а логарифмический член мало меняется и составляет 10—15.

Итак,

$$\Delta F \approx n \sigma_{12} \delta_m^2 - n(10 \div 15) k T. \quad (79)$$

Следовательно, для обеспечения термодинамической выгодности процесса самопроизвольного диспергирования графита в жидком

железе межфазное натяжение на границе графит — расплав должно быть ниже:

$$\sigma_{12} \leq (10 \div 15)kT\delta_m^{-2}, \quad (80)$$

т. е. при $T = 2000^\circ\text{K}$ (температура в горне доменной печи) самопроизвольное диспергирование графита на частицы $10^{-6} - 10^{-7}$ см может иметь место при величине межфазного натяжения $\sigma_{12} \leq 5 - 500 \text{ э/см}^2$. Однако необходимо учесть и ряд других благоприятных для диспергирования факторов, как-то: напряженное состояние графита вследствие внедрения между базисными плоскостями газов, окислов, сульфидов, локальные перегревы и, главное, особенности микроструктуры графита. Можно утверждать, что высокая открытая пористость графита, а также наличие в порах и трещинах поверхностных соединений различного характера практически исключают затруднения при диспергировании. По [131] запас упругой энергии в наклепанных металлах достигает 10^{-10} э на элемент объема с гранью в 10^{-6} см. Этого количества энергии достаточно, чтобы самопроизвольное диспергирование оказалось возможным при значениях $\sigma_{12} \approx 10 \text{ э/см}^2$ (без учета упругой энергии $0,1-1 \text{ э/см}^2$).

Приведенные выше соображения однозначно показывают, что в реальных условиях диспергирование графита и образование коллоидного раствора осуществляются уже при сравнительно небольшом понижении межфазного натяжения. Справедливость последнего заключения подтверждается многообразием и распространенностью коллоидных систем даже с более слабым взаимным сродством, чем в системе железо — графит. В качестве примера укажем на семиколлоиды, растворы бентонита в воде, графита в воде, маслах, железа в ртути и т. д. Подобные системы также возникают вследствие самопроизвольного диспергирования по границам относительно крупных ультраблоков, в связи с чем образуются условно устойчивые системы, способные к коагуляции.

Располагая данными о физико-химических свойствах железоуглеродистых расплавов и графита, целесообразно рассмотреть представления о графитообразовании. Известно, что эта проблема и поныне является важнейшей в металлографии чугуна и что ее решению посвящена обширная литература, однако теория пока не в состоянии сформулировать даже общих закономерностей процесса.

Как справедливо отмечено в известной монографии [11], это объясняется «совершенно недостаточной изученностью природы жидкого состояния и тройной системы железо — углерод — кремний», поэтому в связи с тем, что ныне получены некоторые новые сведения о железоуглеродистых расплавах, имеет смысл сопоставить гипотезы о механизме графитообразования с экспериментальными данными.

Подробное изложение всех высказанных по этому поводу мнений в рамках данной работы невозможно, тем более что вопрос подробно изложен в фундаментальных монографиях и отдельных статьях [103, 104, 83, 11, 73 и др.]. Поэтому мы будем рассматривать лишь неочевидные положения гипотез, требующие экспериментальной проверки.

§ 5. Оценка достоверности основных положений современных гипотез о механизме графитообразования

Для удобства обсуждения целесообразно объединить сходные точки зрения.

Гипотезы о причинах, вызывающих образование глобулярного графита

Твердое состояние

Изменение под действием магния решетки аустенита, распад цементита. Распад пересыщенного γ -раствора.

Изменение под влиянием Mg диаграммы состояния системы железо-углерод.

Образование полостей в аустените вследствие самодиффузии железа с последующей ориентационной кристаллизацией.

Твердо-жидкое состояние

Определенная степень переохлаждения, соответствующая общей S-образной кривой распада аустенита.

Разложение карбидов или силицидов магния.

Кристаллизация графита на включениях SiO_2 , MgO и др.

Кристаллизация графита вокруг пузырьков магния.

Жидкое состояние

Увеличение степени переохлаждения поверхностного натяжения вследствие десульфурации, дегазации и перегрева.

Адсорбция модификаторов на графите.

К первой группе отнесены работы [11, 137—140], в которых образование глобулярного графита связывается с процессами, происходящими в твердом металле вне зависимости от строения расплава. Вторая группа объединяет исследования [83, 141—147], связывающие образование глобулярного графита с процессами, происходящими в твердо-жидком состоянии при кристаллизации. К третьей группе отнесены гипотезы [148—152, 103, 73], рассматривающие дегазацию, рафинирование расплава, а также абсорбцию в качестве основного фактора графитообразования.

Недостаточность гипотез первой группы неоднократно обсуждалась в литературе [11, 73], в связи с чем укажем лишь на новые факты.

1. Как показано в [153], предположение об образовании пересыщенного аустенита противоречит эксперименту: при высокой скорости охлаждения «первичный твердый раствор, кристаллизующийся из жидкости, не только не пересыщается сверх максимальной растворимости, а наоборот, его концентрация с увеличением переохлаждения уменьшается».

2. Предположение об увеличении коэффициента диффузии углерода в аустените под действием магния также противоречит эксперименту. Действительно, как оказалось, параметр решетки аустенита больше, чем в твердом растворе углерода в кобальте [153], т. е. если бы только диффузия углерода в твердом растворе лимитировала процесс, то глобулярные формы графита в идентичных условиях образовывались бы преимущественно в сплавах на основе железа, а не кобальта. Последний вывод может быть проверен экспериментально.

Сравнение склонности к образованию глобулярных форм графита в сплавах Fe—C, Co—C и Ni—C

Из спектрально-чистого графита был изготовлен тигель с тремя цилиндрическими углублениями диаметром 15 мм и глубиной 100 мм, куда заложили соответственно железо, никель и кобальт. Графитовый тигель с тремя отделениями нагревался на воздухе в индукторе до температуры 1550°C и затем охлаждался. Полученные в результате эксперимента структуры представлены на рис. 114, откуда видно, что при прочих равных условиях в сплавах на никелевой и кобальтовой основах имеет место большая склонность к образованию глобулярных форм, чем в сплавах на железной основе.

Наиболее важным положением гипотез второй группы является следующее: «для образования глобулярной формы любой фазы необходимо наличие зародышевых центров, определенные условия переохлаждения и определенный состав, близкий к эвтектическому» [83].

На основании изложенных выше результатов наших исследований можно утверждать, что зародышевые центры всегда в избытке находятся в сплавах типа Me — C, причем при температурах модифицирования процесс их растворения в сплавах на железной основе значительно более длителен, чем в сплавах на основе никеля или кобальта. Поэтому если бы только наличие зародышевых центров лимитировало процесс образования глобулярного графита, то в сплавах на железной основе следовало бы ожидать более легкого образования глобулярного графита по сравнению со сплавами систем Ni—C и Co—C. Как показывает эксперимент, этого не происходит. Возникает вопрос, может быть сплавы Ni — C и Co — C обладают меньшей способностью к переохлаждению? Это также можно проверить экспериментально.

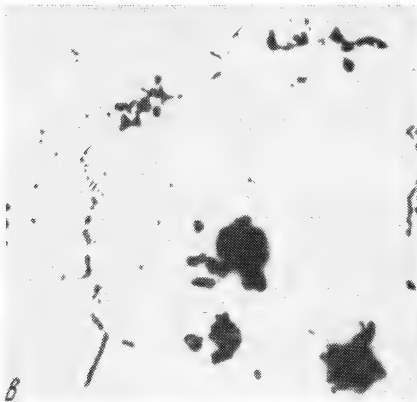
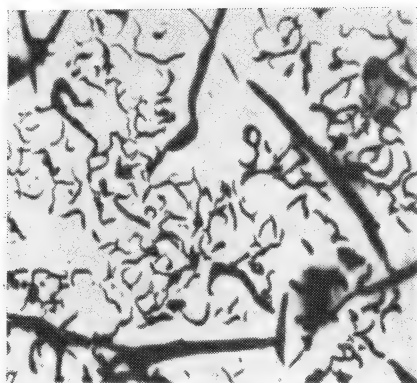


Рис. 114. Структура сплавов Fe — C (а) Co—C (б), Ni—C (в) совместно выплавленных в трехсекционном графитовом тигле, $\times 300$

Определение степени переохлаждения при кристаллизации сплавов Fe — C, Ni — C и Co — C

В установке для бесконтактной термографии [10] были получены кривые охлаждения эвтектических сплавов названных систем. Результаты измерений приведены ниже.

Система	Fe — C	Ni — C	Co — C
Величина переохлаждения, $^{\circ}\text{C}$	20—25	10—20	10—20

Отметим, что бесконтактная термография дает по крайней мере на порядок меньшую ошибку, чем применение термпарных методов.

Как видно из приведенных выше данных, сплавы системы Fe — C даже несколько больше склонны к переохлаждению, чем

сплавы на никелевой и на кобальтовой основах. К аналогичному выводу пришли и авторы работ [154, 155], изучавшие переохлаждение магниевового чугуна. Вывод о слабом переохлаждении в сплавах типа $Me - C$ не является неожиданностью, ибо трудно ожидать значительного переохлаждения в микрогетерогенных расплавах. Весьма наглядно на отсутствие связи между переохлаждением и образованием глобулярного графита указывает также наличие шаровидного графита в крупных отливках, скорость охлаждения которых очень мала [11].

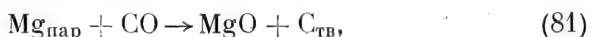
Рассматривая работы, допускающие зародышевый механизм модифицирования [143, 144], следует отметить, что основная идея этих гипотез очевидна и не требует особых доказательств. Действительно, наличие в расплаве зародышей, изоморфных с кристаллизующейся фазой, должно определять характер кристаллизации, причем наиболее эффективными зародышами несомненно являются именно пакеты графита. Поскольку наличие таких пакетов в жидком чугуне можно считать доказанным [33, 119, 105], вряд ли целесообразно обсуждать влияние типа кристаллической решетки включений окислов, нитридов, сульфидов и т. п. [143, 144], количество которых несоизмеримо меньше, чем количество графитных зародышей, тем более что в соответствии с современными данными о структуре графита в последнем растворяются значительные количества окислов и сульфидов [85, 110]. Поэтому найденные в некоторых работах скопления окислов и сульфидов в графитных образованиях нельзя принять в качестве доказательства кристаллизации графита на изоморфной подкладке. С другой стороны, недостаточность этой точки зрения [143, 144] очевидна, ибо она не в состоянии объяснить существование промежуточных форм графита, образование пластинчатого графита после испарения магния, получение глобулярного графита без присадки модификаторов, отсутствие модифицирующего действия магнезии, образование шаровидного графита при отжиге чугуна и т. д.

Из других гипотез этой группы следует рассмотреть лишь представления А. А. Горшкова [145], так как предложения об образовании силицидов, карбидов магния [141, 142] и ряд других относятся к области необоснованных догадок. Пузырьковая же теория [145] заслуживает подробного рассмотрения, так как, основываясь на этой теории, предложены новые технологические процессы. Тем не менее ряд ее положений пока еще недостаточно экспериментально обоснован.

1. Согласно [145—156], скандий и иттрий не пригодны для модифицирования вследствие высоких температур кипения. Этот вывод противоречит, как известно, эксперименту, ибо введение даже 0,5% Y приводит к получению глобулярного графита [157]. Связывать этот факт с высоким содержанием водорода в иттрии трудно, ибо, как показывает эксперимент, газовыделение при

введении в чугуны иттрия, лантана, церия и алюминия одинаково, хотя их влияние на структуру чугуна различно.

2. Гипотеза постулирует развитие реакции



не детализируя форму присутствия окиси углерода. Однако на основании наших измерений плотности жидкого железа межатомные расстояния в нем составляют 2,57 Å, т. е. линейный размер щели между ионами железа ($\sigma_{\text{Fe}}^{2+} \sim 0,8 \text{ Å}$) не превышает 0,97 Å, в то время как межатомное расстояние в молекуле CO составляет 1,128 Å. Еще менее благоприятно растворение молекул CO в сплаве, насыщенном углеродом (чугуне). Основываясь на исследовании кинетики газовой выделения из чугуна в вакууме с помощью масс-спектрометра, можно утверждать, что при введении магния в чугун выделяется значительное количество окиси углерода и, следовательно, реакция (81) не имеет места, так как при ее развитии образуются только конденсированные фазы. Окись углерода находится в чугуне в виде пузырьков размером менее 10^{-2} см , но не менее критического размера [100], во всяком случае, такие пузырьки слишком велики и броуновскому движению не подвержены, т. е. они перемещаются в металле только за счет конвективных потоков. Это значит, что вероятность встречи пузырьков CO и Mg мала так же, как и скорость реакции (81), более того, в отсутствие конвективного перемешивания образования глобулярного графита вообще не должно было бы быть, что, однако, не соответствует эксперименту.

3. Пузырьковая гипотеза объясняет возникновение глобулярного графита в никелевых и кобальтовых сплавах различным содержанием в них водорода, хотя экспериментально это положение и не подтверждено, так как растворимость водорода в сплавах Ni — C и Co — C не изучена. Известны лишь данные о предельной растворимости водорода при 1600°C в железе, никеле и кобальте, которая, согласно [158], составляет соответственно (24, 72, 40, 7 и 21, 7) · 10⁻⁴ вес. %, т. е. с точки зрения рассматриваемой гипотезы глобулярный графит должен при прочих равных условиях образовываться наиболее легко в никелевых сплавах и наиболее трудно в кобальтовых. Проверка этого положения изложена ниже

Влияние содержания газов в металле на образование глобулярного графита

Эксперимент проводился в тигле из спектрально чистого графита с тремя отделениями. На воздухе выплавлялся синтетический чугун из железа, никеля и кобальта, предварительно отожженных в водороде при 1000°C. Аналогичный эксперимент был проделан в вакууме. Результаты анализов, выполненных на га-

Таблица 8.1

Результаты анализов, выполненных на газовой установке

Сплав	[C], %	[O], %	[H], %	Условия плавки
Fe — C	5,0	0,032	0,0055	Воздух
Fe — C	4,70	0,016	0,0012	Вакуум
Ni — C	2,10	0,0103	0,0020	Воздух
Ni — C	2,80	0,0107	0,0008	Вакуум
Co — C	3,0	0,0140	0,0008	Воздух
Co — C	3,15	0,0080	0,0006	Вакуум

зовой установке с хроматографическим окончанием, приведены в табл. 8. 1. Пробы до анализа хранились в одинаковых условиях.

Эксперимент показал, что предположение о большем содержании водорода в сплавах Ni — C и Co — C не подтверждается.

Некоторые бесспорные факты, на которые опиралась гипотеза при ее возникновении, ныне поставлены под сомнение. Так, например, согласно [145] углерод «диффундирует в пузырьки благодаря своей поверхностной активности, в связи с чем они становятся зародышами для кристаллизации графита». Однако во многих работах отрицается поверхностная активность углерода [159, 160].

Другие факторы, которые трактуются в пользу пузырьковой теории, могут иметь и иные объяснения. Так, например, образование глобулярного графита при продувке чугуна метаном можно связать не с наличием пузырьков водорода, а с гетерогенизацией расплава частицами сажи при крекинге метана; воздействие ультразвука на чугун можно объяснить не образованием кавитационных пустот, а расщеплением пакетов графита. Быстрая демодификация при температуре более 1500°C легко объясняется не ускорением всплывания пузырей за счет уменьшения вязкости (оно ничтожно, примерно 15%), а изменением структуры ближнего порядка расплава и т. д.

Таким образом, не отрицая частного значения механизма образования глобулярного графита по пузырьковой теории, следует отметить ее недостаточность для объяснения всего комплекса явлений и экспериментальных фактов.

Согласно третьей группе гипотез [148—152], главными факторами, определяющими форму графита, являются процессы, протекающие в расплавах, в частности, рафинирование, дегазация, адсорбция и т. д. Предполагается, что рафинирование металла либо непосредственно влияет на форму графита, либо косвенно

вследствие увеличения степени переохлаждения [148, 149] и величины поверхностного натяжения [150, 151]. Отметим, что в работах [148, 149] много противоречий. Так, например, утверждается, что сумма парциальных давлений газов, находящихся в чугуне, выражается уравнением

$$P_{\Gamma} = P_{O_2} + P_{CO_2} + P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2}, \quad (82)$$

в то время как совершенно очевидно, что это уравнение справедливо лишь для газов, содержащихся в пузыре в виде молекул, а не в металле, так как форма присутствия газов в чугуне не установлена. По [148, 149] уменьшение внешнего давления должно способствовать получению глобулярного графита, так как при этом облегчаются условия газовой выделения:

$$P_{\Gamma} = P_{\text{атм}} + P_{\text{гидр}}. \quad (83)$$

Однако это выражение неполно. Следует добавить к (83) член, учитывающий влияние сил поверхностного натяжения.

Тогда

$$P_{\Gamma} = P_{\text{атм}} + \gamma h + 2\sigma/r. \quad (84)$$

Основываясь на уравнении (84), можно показать, что переплав чугуна в глубоком вакууме (10^{-4} мм) с целью получения глобулярного графита, как это рекомендуется в ряде работ [154, 155, 161], не имеет смысла. Для этого оценим радиус пузырьков, остающихся в металле на глубине более 1 м. Если принять, что общая продолжительность процесса модифицирования не превышает 10—15 мин., т. е. скорость подъема пузырьков составляет около 0,1 м/мин, то тогда в металле будут оставаться в соответствии с [119, 162] лишь пузырьки газа диаметром менее 0,1 мм.

Общее давление в реакционной зоне при $\sigma_{\text{чуг}} = 1200$ дин/см и $r = 0,1$ мм в соответствии с (84) будет

$$P_{\Gamma} = P_{\text{атм}} + 900 \text{ мм рт. ст.} \quad (85, 86)$$

Отсюда видно, что уменьшение внешнего давления ($P_{\text{атм}}$) эффективно лишь до 1,0 — 0,1 торр, ибо дальнейшее уменьшение давления (до 10^{-3} или даже до 10^{-6} торр) не оказывает существенного влияния на условия выделения газового пузыря; 0,1 мм, как и 0,001 мм рт. ст., уже исчезающе малы по сравнению с 900 мм, поэтому можно утверждать, что при переплаве чугуна в вакууме порядка 10^{-4} — 10^{-6} мм рт. ст. глобулярный графит образовывался благодаря развитию побочных реакций, а не как прямой результат вакуумирования. В частности, в [154, 155] несомненно имело место восстановление магния из керамики.

Для экспериментального решения вопроса о роли рафинирования в процессе образования глобулярного графита были поставлены специальные эксперименты.

Возможность получения глобулярного графита в результате глубокого рафинирования

Методика эксперимента заключалась в приготовлении чугуна плавлением смеси карбонильного железа (порошка) и металлического кремния в тигле из спектрально чистого графита. Для этой цели использовалась установка для анализа газов методом вакуумплавнения. Тигель предварительно дегазировали при температуре более 3200°C в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. в течение длительного времени. Газовыделение из тигля при температуре опыта

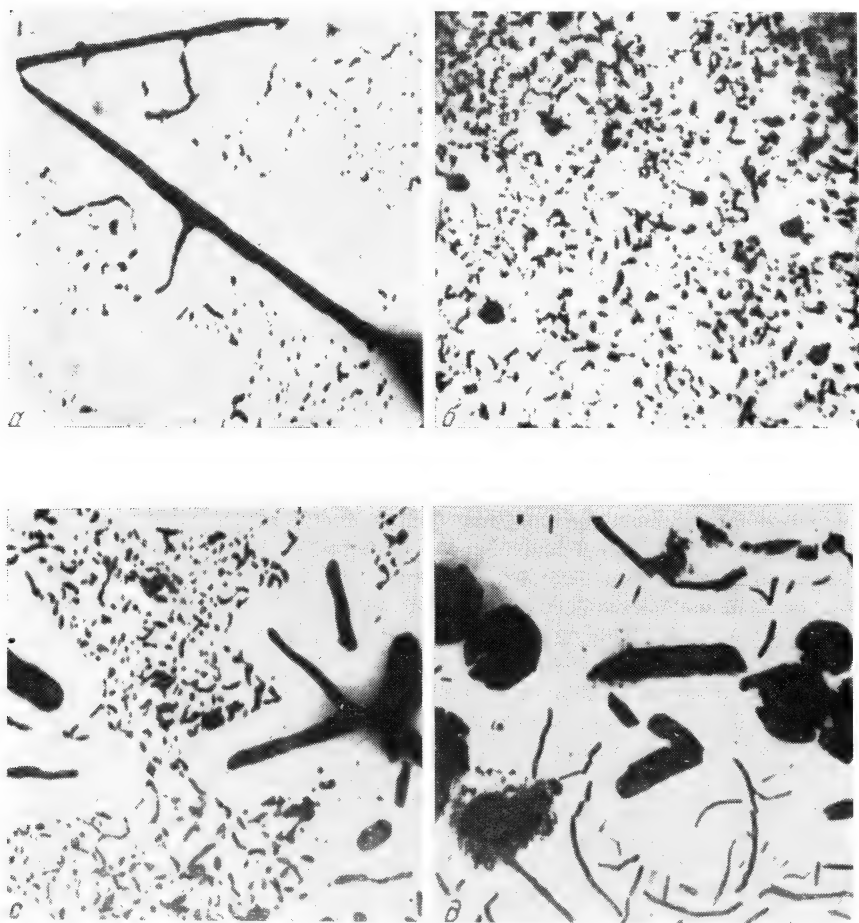


Рис. 115. Сравнение структуры сплавов одинакового состава, выплавленных в дегазированном (фото слева) и недегазированном (справа) графитовых тиглях, $\times 300$

Fe — C₂ (верхнее фото); Fe—C—Si (нижнее)

(1550°C) было ничтожным. Мелкий порошок железа и чистейшего кремния, спрессованный в гидробомбе под давлением 30 *m*, сбрасывали в дегазированный тигель при температуре 1550°C. После выдержки при указанной температуре в течение 3—5 мин. нагрев прекращали и металл охлаждали в тигле. Структура сплавов, полученных в результате упомянутых операций, представлена на рис. 115. Как видно из приведенных микрофотографий, глобулярный графит, несмотря на ничтожное содержание газов в чугунах, не образуется ни в бинарных, ни в тройных сплавах; на том же рисунке показана структура сплавов, выплавленных на тех же материалах, но с использованием недегазированного порошка графита. В этом случае глобулярный графит образуется (особенно в сплавах с 3% Si). Содержание кислорода в лигатуре было следующим: в чистом железе (0,0010%); в сплаве с 3% Si (0,0016%); в сплаве с 6% Si (0,0054%). Общее содержание газов в чугунах после дегазации было меньше предела погрешности измерений газовой установки, т. е. менее 0,0001%. Эти эксперименты показывают, что мнение о решающей роли дегазации и рафинирования металла в процессе образования глобулярного графита является следствием нечисто поставленных экспериментов. Наши результаты легко могут быть объяснены тем, что в результате длительной дегазации графита в железо растворяется (диспергирует) графит, освобожденный от поверхностных окислов.

Влияние перегрева на образование глобулярных форм графита

Перегрев чугуна, особенно в вакууме, способствует его рафинированию от серы и газов, поэтому следует ожидать положительного влияния перегрева. Опыт строился следующим образом: в установке для бестигельной плавки чугуна, состав которого приведен в табл. 8. 2, перегревали до 2000°C в атмосфере гелия и закаливали из жидкого состояния.

Структура чугуна до и после перегрева показана на рис. 116.

Образец чугуна А был также переплавлен в электроннолучевой печи (температура ~ 2500°C, давление 10^{-5} мм рт. ст.).

Таблица 8.2
Состав чугуна (в %)

Компонент	C	Si	Mn	P	S	O	N
Чугун А	3,72	1,51	0,39	0,130	0,054	0,026	0,010
Чугун Б	4,26	2,0	0,40	0,015	0,024	—	—
Чугун А после переплава	3,59	1,40	0,20	0,082	0,018	—	—

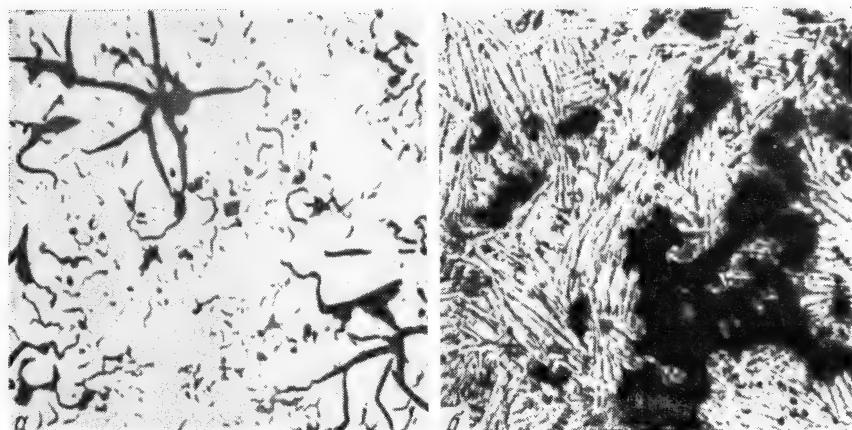


Рис. 116. Структура чугунов, выплавленного в вагранке (а) и после нагрева до 2000°C во взвешенном состоянии (б), $\times 300$
а — не травленный; б — травленный HNO_3

В отличие от выполненных ранее исследований [154, 155], в нашем опыте исключено влияние тигля, при взаимодействии с которым могло происходить восстановление магния или алюминия. Эти эксперименты позволяют утверждать, что перегрев металла даже до высоких температур, так же как и дегазация, еще недостаточен для изменения формы графита. Более того, как будет объяснено в дальнейшем, перегрев выше определенной температуры, так же как и использование особо дегазированного графита, затрудняет образование глобулярных форм.

Можно допустить, что влияние дегазации косвенное и связано с изменением поверхностного натяжения расплава в результате его рафинирования от серы и кислорода. Проверим это предположение. Прежде всего напомним общие положения теории о влиянии поверхностного натяжения на форму кристаллов.

Согласно теореме Г. В. Вульфа и принципу Кюри, «кристалл, находящийся в равновесии с раствором, принимает такую огранку, при которой его поверхностная энергия имеет наименьшее значение». Из теоремы Вульфа следует также, что «скорости роста граней пропорциональны удельным поверхностным энергиям этих граней относительно маточного раствора». Величина поверхностной энергии или межфазного натяжения графит — насыщенный раствор углерода в железе экспериментально не определялась, тем не менее в ряде работ [150, 163 и др.] полагают, что уравнение Лапласа, определяющее условия равновесия капли на плоской поверхности

$$\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ЖТ}} \cos \theta \quad (87)$$

(где ж, т, г — соответственно твердая, жидкая и газовая фазы, остается справедливым и для системы графит — жидкий чугун).

На этом основании изменение поверхностного натяжения отождествляют с изменением межфазного натяжения графит — расплав. Совершенно очевидно, что такой вывод не является корректным. Как показано выше, имеются веские основания полагать, что в реальных расплавах поверхность графита покрыта поверхностными окислами, а между кристаллом и раствором существует переходный слой, толщина и состав которого непрерывно меняются. Поэтому связь между поверхностным и межфазным натяжением в реальном чугуне не определяется однозначно уравнением Лапласа, а значительно сложнее, в частности, характер этой связи несомненно зависит от количества, состава пакетов графита, содержания в нем газов, наличия поверхностных и слоистых соединений. Таким образом, при рассмотрении процесса образования глобулярного графита необходимо крайне осторожно пользоваться данными о влиянии модифицирования на поверхностное натяжение чугуна, тем более что экспериментальные данные по этому вопросу крайне противоречивы. Так, в [164] обнаружено уменьшение поверхностного натяжения, а в [163, 165, 150, 151 и др.], напротив, его резкое возрастание.

В качестве одной из причин отсутствия единства мнений следует указать и на несовершенство применявшихся экспериментальных методов, точность которых значительно уступает современным физико-химическим работам, в которых поверхностное натяжение измеряется с ошибкой не более $\pm 1,0\%$.

В связи с неоднозначностью имеющейся информации был произведен контрольный эксперимент, в котором стремились исключить наиболее серьезные источники ошибок.

Влияние модифицирования на поверхностное натяжение чугуна

Поверхностное натяжение определялось методом лежащей капли на описанной ранее установке [105] в атмосфере очищенного гелия. Система заполнялась гелием после предварительной дегазации. Подложкой служила шлифованная пластинка из корунда. Расчет производился по методике УПИ [83]. Изучалось модифицирование иттрием, церием, лигатурой Cu — 13% Mg и свинцом. Иттрий в количестве 0,5 % закладывали в твердый образец, который медленно нагревали до 1000°C и затем быстро (за 1—2 мин.) охлаждали до заданной температуры.

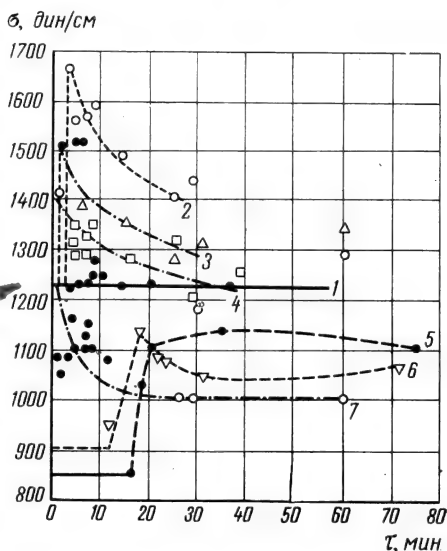
Иттрий был выбран в связи с возможностью его сохранения в металле даже при медленном нагреве. Этот выбор оправдан тем, что интерес представляет даже качественное решение вопроса о влиянии модификаторов на поверхностное натяжение.

Результаты измерений представлены на рис. 117. Там же показано изменение поверхностного натяжения чугуна во времени без каких-либо добавок. Использовали чугун следующего состава (в %): 4,26 С; 2,0 Si; 0,4 Mn; 0,015 Р; 0,024 S.

Свинец вводили в металл тем же способом, что и иттрий. Лигатуру Cu—Mg и лигатуру, содержащую церий (ФЦМ-5), сбрасывали в жидкую каплю без нарушения герметичности системы через специальный дозатор. Всего в течение 40—60 мин. производилось 10—12 фотографий. Как видно из рис. 117, введение

Рис. 117. Изменение поверхностного натяжения чугуна под влиянием модифицирования

1 — исходный синтетический чугун (1450° С); 2 — добавка 0,6% Cu—Mg (1250°); 3 — добавка 0,6% Cu—Mg (1350°); 4 — добавка 0,6% Cu—Mg (1450°); 5 — добавка Ce (1450°) к ваграночному чугуну; 6 — добавка Ce (1450°); 7 — добавка Pb (1,2%) к чугуну с содержанием серы 0,01%



всех трех модификаторов (Y, Ce, Mg) увеличивает поверхностное натяжение чугуна. Обратное влияние обнаружено при введении свинца. Полученные результаты совпадают с данными работ [11, 151, 165].

Как известно, качественное влияние растворенного компонента на поверхностные свойства системы можно предсказать с помощью теории обобщенных моментов [167].

Связь между увеличением поверхностного натяжения чугуна под действием магния и разностью обобщенных моментов выпадает из общей зависимости, что дает основание предположить в данном случае влияние не магния, а кислорода и серы. Следовательно, в чугуне, чистом по сере и кислороду, должно иметь место преимущественное образование глобулярных форм. Однако эксперимент противоречит такому заключению, т. е. увеличение поверхностного натяжения, так же как и его высокое абсолютное значение, еще не определяет получения глобулярной формы графита, хотя основное положение, лежащее в основе подобных

взглядов, а именно: определяющая роль межфазного натяжения и возможность образования глобулярных форм при нивелировании скорости роста граней, не вызывают сомнений [103].

Заключивая рассмотрение гипотез третьей группы, необходимо особо отметить работы Д. Н. Иванова [73] и А. Я. Храпова [164], в которых утверждается наличие в жидком чугуна пакетов графита, правда, лишь в общей форме и на основе косвенных данных. Изложенные ниже наши представления об образовании глобулярного графита базируются на прямых экспериментальных данных и являются дальнейшим развитием взглядов, изложенных в [73].

§ 6. Об одном из возможных механизмов образования глобулярного графита

Для того чтобы обоснованно судить о механизме образования глобулярного графита, необходимо получить сведения не только о состоянии углерода, но и о состоянии модификатора в расплаве.

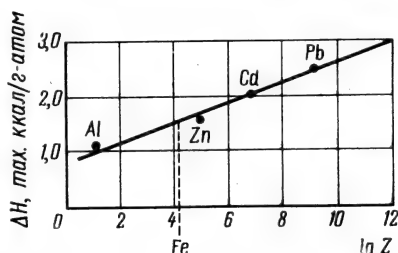
Как известно, объемный и электрохимический факторы неблагоприятны для растворения магния и других модификаторов в жидком железе, поэтому трудно ожидать заметной истинной растворимости. Отметим, что растворимость магния в большинстве случаев определялась методом закалки с последующим химическим анализом, который фиксирует суммарное содержание магния как в растворе, так и в эмульсии, поэтому особый интерес имеет экспериментальное определение теплоты растворения магния в чугуне, выполненное в [163]. К сожалению, точность измерений в [163] была недостаточной для однозначного вывода.

Сравнение фактического уменьшения температуры с расчетным, как это сделано в [163], вряд ли имеет смысл, ибо для расчета использованы весьма приблизительные и, малообоснованные данные. Поэтому определенная в [163] величина теплового эффекта растворения магния $\sim +2,68$ ккал/г-атом сплава представляется неоправданно высокой, тем более что порядок величины максимального теплового эффекта взаимодействия магния с железом может быть оценен по правилу термохимической логарифмики, используя известные данные о теплотах смешения магния с алюминием, цинком, кадмием и свинцом [168] (рис. 118). В соответствии с рис. 118 можно утверждать, что теплота образования даже эквимольного сплава $\text{Mg} - \text{Fe}$ (50% Mg) не должна превышать 1,5 ккал/г-атом при 800°C , а количество тепла, выделяющееся от введения 0,2—0,5% Mg при 1450°C , будет ничтожным.

Надежным методом количественной оценки растворимости магния в жидком чугуне следует признать изотермическую калориметрию, в связи с чем в изотермическом калориметре описанной ранее конструкции [105] были выполнены соответствующие

измерения. Эксперименты проводились при постоянной температуре 1450° С на чистом синтетическом сплаве, содержащем 4,28% С и следы серы, марганца, фосфора, кремния. Эталонном служил исходный сплав, теплосодержание которого при температуре опыта было определено экспериментально в адиабатическом высокотемпературном калориметре. Теплосодержание лигатур Mg—Cu,

Рис. 118. Оценка теплового эффекта взаимодействия магния с железом



ФМЦ-5 и металлического иттрия при 1450° С также определялось экспериментально, данные приведены ниже.

Теплосодержание,
кал/г

Чугун исходный (4,3% С)	425±10
Лигатура Cu—15 Mg	315
ФМЦ-5	258
Иттрий (металлический)	220

Пользуясь этими данными, мы экспериментально определили количество тепла, выделяющееся при введении в чугун лигатур Cu—Mg (13% Mg) и ФМЦ-5. Как оказалось, растворение иттрия протекает, судя по характеру термограмм, значительно медленнее, чем растворение Cu—Mg и ФМЦ-5, в связи с чем нельзя даже ориентировочно оценить теплоту взаимодействия иттрия с чугуном. Результаты наших экспериментов показывают, что магний не растворяется в металле, так как экзотермическая реакция, которую следует ожидать, судя по положению магния в периодической системе, отсутствует (рис. 119). Напротив, эксперимент фиксирует понижение температуры металла, по-видимому, вследствие растворения меди и испарения магния. С увеличением количества введенной лигатуры Cu—13% Mg в чугуне образуется эмульсия. Вторым, правда косвенным, указанием на весьма незначительную растворимость магния в чугуне является выпадение магния из общей зависимости изменения поверхностного натяжения от разности обобщенных моментов. Наиболее объективным методом исследования распределения модификаторов в чугуне, несомненно, является теньевая проекционная микрорентгеноскопия, которая и была использована для решения этого вопро-

са. Конструкция рентгеновского микроскопа описана в [170]. Позднее рентгеновский микроскоп был нами усовершенствован с целью получения информации как в оптическом, так и в рентгеновском диапазоне с одного и того же объекта.

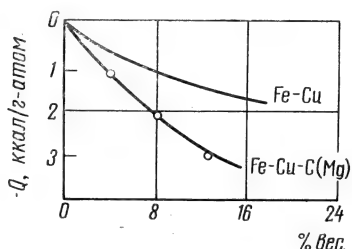


Рис. 119. Тепловой эффект растворения лигатуры медь — магний

Образцы чугуна, модифицированного магнием, церием, иттрием, готовили для исследования, шлифуя на тонкой шкурке до толщины 0,07—0,10 мм. Поглощение рентгеновских лучей в иттрии и церии, как известно, существенно больше, чем в железе, поэтому, если церий и иттрий образуют не атомарный раствор, а суспензию в жидком чугуне, как это следует из результатов термохимических исследований, то можно ожидать появления светлых пятен на рентгенограммах. Действительно, в образцах, модифицированных иттрием, попадаются грубые включения последнего (рис. 120). Растворение церия в чугуне более полное, отдельных включений не наблюдается. Возможно, это связано с более низкой температурой плавления цериевой лигатуры, в связи с чем

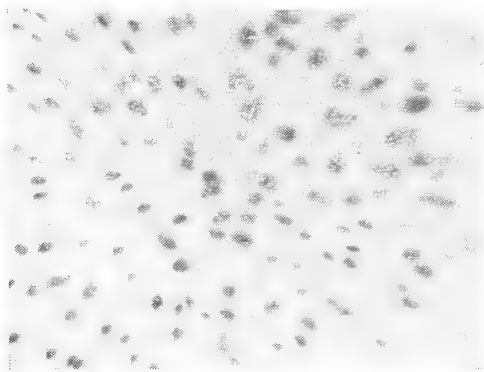


Рис. 120. Микро неоднородность чугуна, модифицированного иттрием (микроинтроскопия в проходящем рентгеновском излучении), $\times 80$

образуется не суспензия, как в случае иттрия, а эмульсия в виде весьма мелких капелек, плохо различимых на рентгенограмме. Исследование строения глобулярного графита чугуна, модифицированного магнием, выполнено на образцах, отобранных из круп-

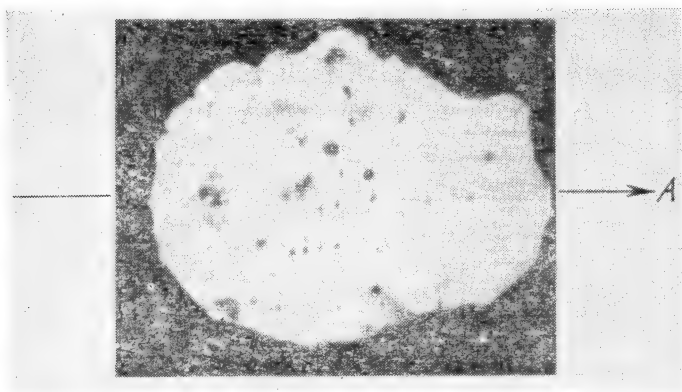


Рис. 121. Микроструктура массивной чугуновой отливки (снимок сделан методом электронной фотографии на микросонде «Комека»), позитив $\times 300$

A — направление электронного луча

ной отливки (шабот) (рис. 121). Кроме того, с помощью микросонды определено распределение магния в матрице и графите (рис. 122). Оказалось, что внутри включений графита встречаются локальные участки, в которых содержание магния достигает 1,25%, в то время как среднее содержание магния не превышает 0,25%.

Интересно отметить, что скопления магния обнаружены лишь в центральной части глобулы, т. е. в той части включения, которая образовалась еще в расплаве. Периферийные части, выросшие позднее в твердо-жидком и твердом состояниях, магния не содержат.

Таким образом, имеются веские основания утверждать, что магний и другие модификаторы находятся в расплаве в виде самостоятельной фазы, агрегатное состояние которой зависит от физических свойств вещества при температуре литейных процессов.

В связи с изложенным можно полагать, что процесс модифицирования складывается из следующих этапов (рис. 123):

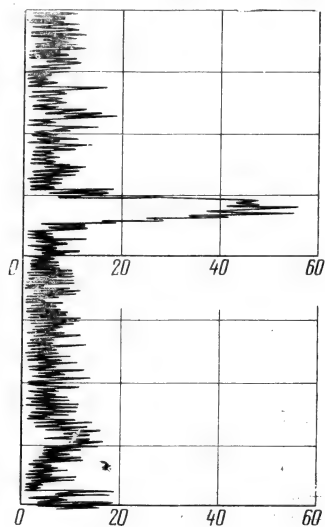
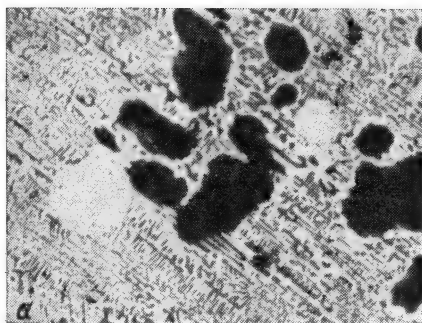
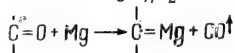
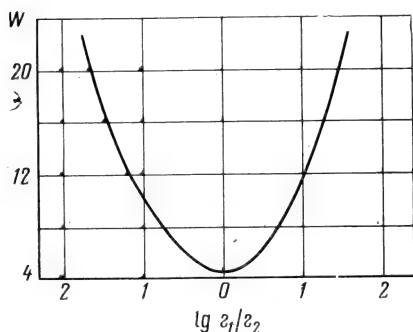


Рис. 122. Распределение магния в глобулах, показанных на предшествующей фотографии

а



б



в



$$p = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

Рис. 123. Схема действия модификаторов
 а — диспергирование модификатора в чугуна;
 б — контакт частиц графита с модификатором;
 в — восстановление поверхностных окислов;
 г — расщепление пакетов графита и образование глобулей

1. Самопроизвольное диспергирование модификатора в жидком чугуне вследствие резкого уменьшения межфазного натяжения на границе чугун — модификатор.

2. Распределение модификатора в объеме под действием броуновского движения и конвективного перемешивания.

3. Контакт с пакетами графита, сопровождающийся восстановлением модификатором соединений на поверхности графита и адсорбцией в глубь трещин и пор.

4. Расщепление пакета графита на блоки и отдельные гексагоны вследствие потери прочности в поверхностно-активной среде.

5. Образование сферолита при многократном расщеплении пакета.

Обоснуем справедливость этой схемы.

Выше были приведены доказательства эмульгирования модификаторов в чугуне. Также было показано, что самопроизвольное диспергирование при высоких температурах является термодинамически выгодным процессом.

Вероятность встреч частиц размерами 10^{-8} — 10^{-7} см (графит) с пузырьками магния, имеющими размер 10^{-2} — 10^{-4} см, весьма велика. Действительно, как следует из представленного на рис. 123 графика [77], при различии в размерах на 3—4 порядка вероятность встречи частиц возрастает в несколько десятков раз. Фактически

вероятность встреч еще больше, так как помимо перикинетической коагуляции, протекающей под влиянием броуновского движения, в процессе модифицирования превалирующее значение имеет ортокинетическая коагуляция, вызываемая наличием направленного силового поля. Сущность ортокинетической коагуляции, как известно, состоит в том, что крупные частицы под влиянием архимедовой силы всплывают быстрее, догоняют более мелкие и сталкиваются с ними. Различие в скоростях ортокинетической и перикинетической коагуляции может быть вычислено из выражения [77]:

$$\frac{v_0}{v_n} = \frac{\eta (r + R)^3 dv/dx}{2KT}, \quad (88)$$

где η — динамическая вязкость среды; dv/dx — градиент скорости по x ; r , R — радиусы частиц.

Пренебрегая градиентом скорости, т. е. полагая, что всплывание идет только под действием гравитационного поля, и считая, что средний размер пузырьков магния равен $\sim 10^{-3}$ см, получаем $v_0/v_n \cdot 10^5$, т. е. как бы ни была мала скорость перикинетической коагуляции в рассматриваемом случае (частицы графита и пузырьки магния в жидком железе), взаимодействие между упомянутыми частицами произойдет практически мгновенно, тем более что скорость перикинетической коагуляции не бесконечно мала. Так, согласно С. И. Попелю [171], для стали, содержащей 10^9 частиц включений в 1 см^3 , скорость укрупнения частиц, т. е. скорость их взаимодействия, характеризуется следующими данными:

Время от начала коагуляции, мин.	0	48,5	5,0	10,0
Общее число частиц на $1 \text{ см}^3 \cdot 10^9$	3,0	1,5	0,42	0,23

Число соударений при перикинетической коагуляции определяется выражением [77]:

$$z = 4\pi (D_1 + D_2) \cdot (R_1 + R_2) n_1 n_2, \quad (89)$$

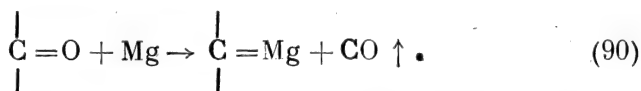
где D — константы массопередачи; R — размер частиц; n — концентрация.

Прямолинейная зависимость числа соударений от других параметров в уравнении (89) дает основание утверждать, что в интересующем нас случае, когда концентрация частиц превышает на несколько порядков принятую в расчете С. И. Попеля (10^9 част./см^3), а скорость ортокинетической коагуляции не менее чем на 5 порядков превышает скорость перикинетической коагуляции, даже при введении ряда упрощающих допущений, взаимодействие между частицами произойдет практически мгновенно.

Следующими этапами взаимодействия являются контакт с пакетами графита, сопровождающийся восстановлением поверхно-

стных соединений кислорода и графита и адсорбцией модификатора в глубь трещин пакета графита.

Строение поверхности графита рассмотрено в § 2, 3. Схематически взаимодействие магния с поверхностными комплексами можно представить в виде



Эта реакция протекает главным образом в трещинах. Отметим, что к адсорбции чувствительны лишь щели и поры, выходящие на поверхность кристалла и имеющие форму клина. Адсорбционный слой (рис. 124) мигрирует по поверхности к устью трещины

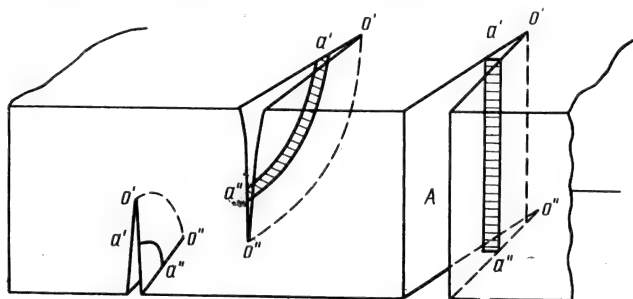


Рис. 124. Схема развития трещины под действием поверхностно-активного вещества (по П. А. Ребиндеру)

до препятствия, обусловленного размерами частиц адсорбента. В критическом зазоре на единицу длины адсорбционного слоя действует давление $\Delta P = RT\Gamma$ (где Γ — адсорбция) в сторону его дальнейшего продвижения в глубь трещины. Это давление способствует нарастанию деформаций. Под действием расклинивающего давления открываются также щели, не сообщавшиеся с поверхностью, и трещина распространяется дальше в глубь кристалла. В результате происходит диспергирование пакета графита по ультраблокам, трещинам, местам скопления дислокаций. Как известно, величина адсорбции, т. е. величина заполнения поверхности, пропорциональна давлению адсорбата,

$$a = kP,$$

поэтому наибольшая емкость монослоя будет в случае взаимодействия с модификатором, находящимся в газообразном состоянии под давлением. Диспергированию графита на отдельные гексагоны и блоки способствует также локальное выделение теплоты

адсорбции. Величина этой теплоты во всяком случае должна превышать для успешного протекания реакции (90) величину теплоты образования поверхностных окислов графита, т. е. быть более 150 ккал/г-атом.

Существенное влияние поверхностных соединений на прочность графита и его способность к диспергированию уже рассмотрено в § 3, поэтому целесообразно обратиться к последнему этапу — образованию глобулярных форм из плоских пакетов графита. Этот вопрос подробно и неоднократно рассматривался в кристаллографии [172]. Можно считать твердо установленным, что образование сферолитов чаще всего осуществляется в результате многократного расщепления пакетов в вязкой среде (схема Лемана—Шубникова) (см. рис. 123, в). Является ли среда, примыкающая к пакету графита, вязкой? Несомненно, так как локальная концентрация углерода в растворе, окружающем пакет графита, выше средней. С другой стороны, известно, что вязкость заэвтектических железоуглеродистых расплавов круто возрастает с концентрацией [173]. Таким образом, условия, требуемые теорией, в данном случае реализуются. Как происходит дальнейший рост глобулы после образования микросферолита?

Поскольку состав и ориентация периферийных плоскостей, количество и форма их дислокаций, а также другие параметры образовавшихся микросферолитов изменяются в широких пределах, а число их весьма велико, можно ожидать одинаковую статистическую вероятность роста глобул по любому из известных механизмов: радиальному, секториальному, дислокационному. Этим обстоятельством объясняется, по-видимому, отсутствие единства во взглядах на строение глобул графита, так как для получения объективной информации и проявления закономерностей необходимы статистически представительные исследования, охватывающие тысячи образцов. Следует подчеркнуть, что хотя в принципе и возможен любой механизм роста микросферолита, однако больше оснований считать, что рост его осуществляется главным образом в соответствии с законом структурного соответствия путем налипания определенных плоскостей на поверхность микросферолита, тем более что при расщеплении пакета под действием модификатора, как при взрыве, образуется набор различных ориентированных плоскостей, из которых на достройку используются только плоскости, структурно-соответствующие подложке (пакету) [174].

Основываясь на развитых выше соображениях, можно сформулировать условия, исключающие образование глобулярного графита.

1. Теплота взаимодействия модификатора с кислородом должна быть по крайней мере более 150 ккал/г-атом. По данным, приведенным ниже, и по [114, 115] теплота образования поверхностных комплексов достигает 150—200 ккал, поэтому можно ожидать

восстановления соединений лишь при образовании более прочных соединений.

Связь C—H	C=C	C≡C	C—C	C—N	C—N	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	C≡N
<i>E</i> , ккал 86,5	101,2	128,2	62,8	53,5	84,0	348,0	146,0
Связь C—O	C=O (HC $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$)	C—O (альд)	C=O (кет)	C=O (в CO)			
							C=O (в CO ₂)
<i>E</i> , ккал 75,0	144,0	150	156	224	168		

2. Растворение модификатора в расплаве резко уменьшает давление пара и, следовательно, затрудняет адсорбцию, поэтому вторым условием, исключающим возможность образования глобулярного графита, является растворение данного элемента в чугуне. Возможность растворения определяется, как известно, благоприятным соотношением размерного и электрохимического факторов. В первом приближении можно считать, что вещества не смешиваются, если различие названных факторов превышает 20%.

Если оценить все известные ныне элементы по первому критерию (теплота образования окисла) то из рассмотрения необходимо исключить Li, Be, B, Na, S, K, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Mo, Pb, Ag, Cd, Sn, Te, Cs, Ba, W, Ir, Hg, Te, Bi, Pb.

Из оставшихся элементов: Al, Si, V, Cr, Ca, Ge, As, Nb, Ta, W имеют благоприятный размерный фактор ($r_3/r_{Fe} = 1,20$) и, следовательно, не удовлетворяют второму условию.

Электроотрицательность оставшихся элементов имеет следующее отношение к электроотрицательности железа: Zr (1,42), Ca (1,7), Y (1,42), Ce (1,42), In (1,24), Sb (0,95), Zr (1,06), т. е. последние три элемента также могут быть исключены из рассмотрения, ибо их электрохимический фактор благоприятен. Кроме того, In и Sb не смачивают графит, в связи с чем адсорбция их на графите затруднена [173].

Таким образом, модификаторами могут быть лишь Mg, Ca, Y, Ce, La¹, что и имеет место в действительности.

Из числа названных элементов наилучшим модификатором должен быть элемент, имеющий наиболее высокую упругость пара и наименьший диаметр атома, так как в этом случае адсорбция доступна большая поверхность.

Данные об упругости пара Y и La весьма неточны, а кроме того, неизвестно, какой из названных факторов имеет большее

¹ В данном случае символом La обозначены лантаноиды. Следует иметь также в виду, что свойства лантаноидов и их электронное строение не полностью идентичны [176], в связи с чем модифицирующий эффект отдельных элементов (Nd, Pr и др.) специфичен.

Таблица 8.3

Оценка модифицирующей способности металлических элементов

Элемент	ΔH образования окисла	Давление пара, мм рт. ст.	$r_i/1,26$	Элемент	ΔH образования окисла	Давление пара, мм рт. ст.	$r_i/1,26$	Элемент	ΔH образования окисла	Давление пара, мм рт. ст.	$r_i/1,26$
Li	142,3	845	1,23	Ni	55,9	1,3	0,35	Cd	62,2	900	1,23
Be	144,0	0,24	0,90	Cu	39,9	0,11	0,01	⊙ — In	222	11,3	1,32
B	16,0	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,72	Zn	83,0	104	1,10	Sn	67,9	0,115	1,25
Na	129,5	$1,5 \cdot 10^4$	1,50	Ga	257	2,22	1,10	⊙ — Sb	166	9,15	1,28
⊖ — Mg	175,3	10^4	1,27	Ge	160	0,012	1,10	Te	77,8	10^4	1,35
Al	402	0,586	1,13	As	154	10^5	1,17	Cs	82,0	10^5	2,12
Si	219	0,06	1,06	Se	55	10^8	1,27	Ba	132	235	1,76
S	70	10^2	0,82	Rb	53	10^4	1,97	⊖ — La	457	10^{-4}	1,48
K	120,4	10^4	1,85	Sr	141	800	1,70	⊖ — Ce	436,5	10^{-2}	1,48
⊖ — Ca	152,7	522	1,56	⊖ — Y	441	0,01	1,43	Ta	476,6	10^{-15}	1,16
Ti	120,6	$6,0 \cdot 10^{-5}$	1,15	⊙ — Zr	258,3	10^{-9}	1,27	W	134,8	10^{-18}	1,10
V	300	$8,5 \cdot 10^{-5}$	1,06	Nb	445	10^{-10}	1,15	Ir	46,0	10^{-9}	1,07
Gr	270,3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,01	Mo	130,8	10^{-10}	1,10	Hg	21,6	10^5	1,27
Mn	97,3	7,0	1,03	Pd	21,6	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,08	Tl	43,0	580	1,36
Co	56,9	0,70	0,98	Ag	9,65	3,07	1,14	Pb	41,7	100	1,39
								Bi	138	360	1,44

Примечание. В прямоугольники взяты значения, исключающие возможность расщепления пакетов графита. Знаком ⊙ отмечены элементы с неблагоприятным для растворения в железе электрохимическим фактором; знаком ⊖ — элементы, которые могут быть модификаторами.

значение. Поэтому ныне можно лишь утверждать, что наилучшим модификатором является несомненно магний ($z=12$), резко выделяющийся по своим свойствам из рассматриваемой группы.

§ 7. Применимость гипотезы для объяснения специфических свойств магниевых чугунов и особенностей его получения

Магниевый чугун обладает, как известно, рядом специфических особенностей, причем ни одна из существующих гипотез не позволяет в полной мере понять наблюдаемые явления и тем более их прогнозировать. Развитые выше воззрения, по-видимому, являются в этом отношении более продуктивными.

Роль отдельных элементов

Согласно изложенной в § 5 схеме, роль модификатора сводится к восстановлению поверхностных окислов. Очевидно, что при большом сродстве металла и углерода полный разрыв связи C—O будет затруднен, в связи с чем карбидообразующие элементы должны «застрывать» в поверхностной пленке и тем самым ее усиливать, т. е. карбидообразующие элементы должны быть антиглобуляризаторами. Ниже приведен ряд карбидов в зависимости от величины теплоты образования [168], а также предельное содержание элемента в чугуне, исключаяющее образование глобулярного графита [11]:

Соединение . . .	TiC	ZrC	VC	NbC	Gr ₄ C	WC	Mn ₃ C	Mo ₂ C
$\Delta H_{298}, \text{ккал/г-атом}$	57,0	40,0	28,0	19,0	16,4	8,4	3,6	—4,2
Предельное содержание элемента, вес %	0,04	—	0,2	—	до 2,5	—	—	—

Как и следовало ожидать, титан оказывает во много раз большее влияние, чем хром или молибден.

Элементы VI группы (O, S, Se, Te) действуют аналогично кислороду. Как уже упоминалось (§ 3), твердо установлено образование прочных соединений кислорода и серы на поверхности графита, а также возможность растворения в графите сульфидов и окислов. Относительно селена и теллура прямых данных нет, однако их взаимодействие с графитом не должно качественно отличаться от взаимодействия графита с серой или кислородом. Небольшие концентрации элементов VI группы препятствуют расщеплению графита и образованию глобулярных форм вследствие адсорбции в трещинах, но после того как все свободные места на графите будут заполнены поверхностными соединениями,

энергетически более выгодным оказывается *растворение* окислов (сульфидов, селенидов, теллуридов) в графите, которое сопровождается разбуханием решетки графита, что в конечном итоге приводит к отслоению базисных плоскостей (см. § 3, 4), т. е. при больших концентрациях элементов VI группы можно ожидать положительного их влияния на образование глобулярных форм, что и наблюдалось в [176].

Действие элементов V группы (N, P, As, Sb, Bi) аналогично, т. е. все они образуют поверхностные соединения на графите, но менее прочные, чем кислород или сера¹. И, кроме того, нитриды, фосфиды и арсениды нерастворимы в графите [110], обладают высокой упругостью пара, могут образовывать соединения с различной валентностью, в том числе и соединения с магнием. Поэтому они являются наиболее активными антиглобуляризаторами.

Наиболее устойчивое соединение с магнием дает сурьма ($T_m \simeq 1228^\circ$), затем висмут ($T_m \simeq 1145^\circ$) и мышьяк ($T_m \simeq 800^\circ \text{C}$), однако влияние висмута все же более сильное (предельная концентрация 0,005% вместо 0,026% для Sb [11]), по-видимому, вследствие отмеченной Крофтом [110] заметной растворимости сульфидов и окислов сурьмы в графите, в то время как аналогичные соединения висмута, размер атомов которого много больше ($\sigma_{\text{Bi}} \simeq 1,82 \text{ \AA}^\circ$, $\sigma_{\text{Sb}} \simeq 1,61 \text{ \AA}^\circ$), в графите не растворяются.

Итак, можно сформулировать признаки, которые у наиболее активного антиглобуляризатора III—V групп должны быть максимальными: размер атома (r_a), упругость пара, число валентных электронов (n), прочность химической связи с магнием или разность электроотрицательностей (ΔX), отсутствие растворимости как в чугунах, так и в графите. Соответствующие данные для элементов, представляющих интерес, собраны в табл. 8.4.

Как видно из табл. 8.4, предлагаемый метод оценки эффективности антиглобуляторов дает совпадающие с экспериментом результаты.

В заключение следует коснуться вредного влияния меди. Как показано ранее, в системе Fe—C—Cu имеет место расслоение в жидком состоянии [177]. Эмульсия меди уменьшает эффективное количество магния вследствие его растворения, и, кроме того, способность графита растворять сульфид меди (CuS) [110] уменьшает адсорбционную емкость пакетов и препятствует адсорбции магния.

Наконец, наличие сравнительно крупных глобулей меди, являющихся готовыми поверхностями раздела, отвечающими к тому же принципу структурного соответствия, способствует кристаллизации вокруг включения вытянутых образований.

¹ Прямые экспериментальные данные имеются лишь для азота [110].

Таблица 8.4

Размер атомов, упругость пара, число валентных электронов, прочность химической связи, отсутствие растворимости антиглобуляторов

Элемент	r_a , Å	n	Температура (соединения в системе), °C	Раствор в графите	ΔX	Предельное содержание элемента, вызывающее эффект, %
Bi	1,82	5	1145	Нет	1,80	0,003
Pb	1,75	4	550	»	0,78	0,009
Sb	1,61	5	1228	Sb_2O_4 , Sb_2S_3	1,80	0,026
Sn	1,58	4	778	Нет	1,70	0,130
As	1,48	5	800	»	2,00	0,080
Al	1,43	3	460	»	1,50	0,300

Возможность получения глобулярных форм графита без применения модификаторов

Глобулярный графит в большем или меньшем количестве может быть получен, как известно, в сплавах на основе никеля и кобальта при вакуумировании чугуна, а также при обработке чугуна газами и без введения модификаторов [11]. Выше было показано, что в сопоставимых условиях преимущественное образование глобулярных форм наблюдается в никеле. Это явление несомненно связано с различной структурой ближнего порядка жидкого железа и никеля.

Нами экспериментально установлено, что ощутимое изменение свойств во времени в сплавах Ni—C и Co—C прекращается в течение 15—30 мин. (при температурах модифицирования), в то время как в железных сплавах тот же процесс продолжается часами (8 час.— при 1350° C). Этот факт свидетельствует о быстром разрушении пакетов графита в никеле и кобальте. Еще раз подчеркнем, что, учитывая особенности строения решетки графита, растворение его в расплаве происходит путем образования слоистых соединений с последующим отщеплением отдельных гексагонов, которые можно рассматривать как гигантские макроионы [108, 85].

Примерно до 1550° C чугуны имеют структуру ближнего порядка типа δ -Fe, а сплавы на основе никеля и кобальта — структуру типа γ -Fe, число «октаэдрических пор» в которой больше, чем в структуре δ -Fe. Межатомные расстояния в никеле и кобальте также больше, чем в железе, до температуры перехода, что облегчает образование раствора гексагонов. Наконец, вследствие меньшего различия электроотрицательностей железа и углерода (2,70 и 2,52) по сравнению с парой никель—углерод (3,29 и 2,52) образующиеся в результате расщепления «частицы» будут иметь

меньшие размеры в никелевых сплавах. Действительно, согласно [178]

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,016 [X_A - X_B], \quad (91)$$

где r_{AB} — радиус возникающей частицы; r_A , r_B — радиусы атомов А и В; X_A , X_B — электроотрицательности (по Горди) атомов А и В.

С увеличением температуры межатомные расстояния в железе возрастают, однако при этом существенно уменьшается число диспергированных пакетов графита вследствие растворения и образования атомарного раствора, в связи с чем перегрев приводит к уменьшению количества шаровидного графита. В соответствии с изложенной выше схемой действия модификаторов можно утверждать, что все факторы, способствующие расщеплению пакетов графита, будут благоприятствовать образованию глобулярных форм. Такими факторами являются:

1. Вакуумирование чугуна, так как газы, выделяющиеся из графита, способствуют механическому расщеплению пакетов.

2. Продувка чугуна инертными газами, механизм воздействия которых на графит аналогичен вакуумированию, но это воздействие значительно слабее.

Действительно, вакуумирование сопровождается энергичным газовым делением вследствие резкого уменьшения парциального давления газов. Содержание газов в графите весьма велико и достигает по Зигелю [103] $25 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, причем даже при 1800°C из спектрально чистого графита выделилось $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ Н}_2$, $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ СО}$, $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ СО}_2$ *моль/г*. Именно поэтому чугун, образованный растворением хорошо дегазированного графита в железе, не имеет глобулярных форм, а чугун, в процессе выплавки которого были созданы условия для газовыделения, характеризуется развитыми глобуляровидными формами. Вакуумная обработка чугуна способствует также увеличению его поверхностного натяжения вследствие десульфурации и раскисления углеродом, что, как уже упоминалось выше, вызывает увеличение давления расщепления.

С этой точки зрения продувка чугуна инертными газами может способствовать лишь измельчению графита, поэтому данный метод должен быть значительно менее эффективным, чем вакуумирование, так как в последнем случае газы, выделяющиеся из трещин пакетов графита, как бы взрывают их изнутри при незначительном перепаде давления.

Следует ожидать, что более эффективной является продувка водородом или метаном с последующим вакуумированием, так как адсорбция водорода пакетами графита облегчит их расщепление. Как показано А. А. Горшковым [11,156], шаровидный графит действительно образуется при продувке чугуна метаном.

Для удобства обсуждения целесообразно перечислить характерные отличия литейных свойств чугуна с глобулярным графитом:

1. Жидкотекучесть магниевого чугуна выше жидкотекучести серого чугуна с таким же углеродным эквивалентом [180—182].

2. Вязкость чугуна, содержащего магний, меньше вязкости серого чугуна [183].

3. Эвтектика в магниевом чугуне сдвинута в сторону более высокой концентрации углерода [180, 184].

4. Поверхностное натяжение серого чугуна возрастает с температурой, а магниевое, наоборот, падает, причем после длительной выдержки и переплавов поверхностное натяжение оказывается ниже, чем у исходного серого чугуна [151, 185].

5. Объем усадочных раковин в магниевом чугуне в 3—4 раза меньше, а предусадочное расширение в 4—9 раз больше, чем в сером чугуне с той же структурой [11].

Изложенные выше представления о структуре и свойствах железоуглеродистых расплавов, основывающиеся на результатах экспериментальных исследований, позволяют дать объяснение перечисленным особенностям магниевых чугунов. Действительно, более высокая жидкотекучесть магниевых чугунов несомненно является следствием наличия в расплаве пузырьков магния, которые можно рассматривать как дырки, облегчающие вязкое течение. Результаты Ключева [183] экспериментально подтверждают этот вывод. О том же свидетельствует сопоставление данных А. А. Романова [87], измерявшего вязкость жидкого железа в магниевых тиглях, с результатами, полученными в алуноводых тиглях [86]. Во всех случаях при проведении измерений в магниевых тиглях наблюдается занижение результатов. Таким образом, особенности литейных свойств магниевых чугунов определяются формой присутствия магния в расплаве и последний раз подтверждают справедливость вывода об эмульгировании модификаторов в чугуне.

Положительный коэффициент поверхностного натяжения наблюдается лишь в железоуглеродистых расплавах [27, 159], другой металлической системы с аналогичным характером изменения поверхностного натяжения нам не известно. После 1550° С кривая изменения поверхностного натяжения претерпевает инверсию [27]. Это явление (инверсию) можно объяснить лишь изменением структуры ближнего порядка, происходящим при указанной температуре. В железоуглеродистых расплавах протекают два конкурирующих процесса: увеличение амплитуды тепловых колебаний, вызывающее уменьшение σ , и уплотнение структуры дисперсной среды (увеличение координационного числа), приводящее к возрастанию σ . При температурах более высоких,

чем 1550°C , преимущественное влияние оказывает первый процесс, тем более что переход к структуре типа $\gamma\text{-Fe}$, имеющей большее число октаэдрических пор и большее расстояние между атомами, способствует дорастворению пакетов графита в дисперсионной среде, при этом связи $\text{Fe}-\text{Fe}$ ослабляются, что проявляется в уменьшении поверхностного натяжения магниевых чугунов, объясняется это теми же причинами, а именно: расщепление пакетов графита под действием магния на более тонкие пакеты и отдельные гексагоны способствует дорастворению графита, в связи с чем в магниевом чугуне эвтектика сдвинута в сторону большего содержания углерода, и снижение поверхностного натяжения имеет место не при 1550°C , а при значительно более низких температурах. Расщепление пакетов графита под действием магния на отдельные гексагоны и более тонкие пакеты сопровождается увеличением поверхности диспергированной фазы, геттерирующей кислород, что вызывает снижение поверхностного натяжения при выдержке и многократных переплавах.

Наиболее сложен вопрос о причинах резкого увеличения объема усадочных раковин и предусадочного расширения в магниевых чугунах по сравнению с серыми. Расплав серого чугуна отличается от расплава магниевых чугунов аналогичного состава размером пакетов диспергированной фазы и отсутствием эмульсии модификатора. Образование первичной дендритной структуры как в том, так и в другом случае сопровождается увеличением объема (предусадочным расширением), ибо вокруг графитных включений вследствие отсутствия идеального смачивания всегда образуются пустоты и микротрещины, причем общий объем микротрещин пропорционален поверхности пакетов. Это значит, что магниевый чугун должен характеризоваться значительно большим предусадочным расширением, тем более что определенный вклад в эту величину вносят и пузырьки магния. Наконец, крупные пакеты графита в серых чугунах хотя бы частично блокируют расширение ветвей дендритов, что также уменьшает общую величину предусадочного расширения, в то время как количество крупных глобул графита, способных задержать рост дендритов в магниевом чугуне, незначительно по сравнению с числом тонких пакетов гексагонов, определяющих увеличение объема при затвердевании.

Итак, размеры и формы трещин, образующихся вокруг графитных включений, существенно различны в серых и магниевых чугунах. Это обстоятельство оказывает влияние и на размер усадочных раковин. Действительно, в очень мелкие трещины расплав, имеющий высокое поверхностное натяжение, не затекает, что и имеет место при кристаллизации магниевых чугунов. В результате, растущие ветви дендритов оттесняют маточный расплав, обогащенный примесями, в центральную часть отливки, затвердевающую последней (и с наименьшей скоростью), вследствие че-

го объем усадочной раковины в магниевых чугунах весьма значителен. Напротив, в серых чугунах большая часть маточного расплава попадает в микротрещины, локализующиеся вокруг графитных включений, причем в трещины преимущественно будет втягиваться вследствие капиллярного эффекта жидкость с наименьшим поверхностным натяжением, т. е. наиболее обогащенная серой, фосфором, кислородом, что является причиной уменьшения объема усадочной раковины, ибо расплав в этом случае имеет более высокую температуру затвердевания.

Описанный выше механизм не исключает возможности образования глобулярного графита и за счет распада цементита, а также путем диффузии углерода к пузырькам магния.

В заключение укажем, что к образованию глобулярного графита при отжиге можно подойти с тех же позиций. Наиболее вероятным представляется развитие ориентированной кристаллизации [140] к зародышу, которым служит пакет графита, захваченный при кристаллизации ветвями дендрита. Существовавший в жидкой фазе графит не является готовым зародышем для графитизации, по-видимому, вследствие наличия кислородных соединений на его поверхности. Требуется определенное время (инкубационный период) для установления равновесия между аустенитом и графитом, в течение которого поверхность пакета очищается от кислорода за счет выравнивающей диффузии и зародыш принимает форму микросферолита за счет более быстрого распределения острых граней. Ориентированная кристаллизация на готовом центре [83, 140] при условии равномерного подвода углерода обеспечивает получение шаровидной формы графита. Кремний увеличивает активность углерода, ослабляя его связи с железом за счет образования сильных связей Fe—Si. Положительно действует и предварительная закалка, которая способствует сохранению большого числа пакетов графита. В том же направлении действует и медь, образующая, как показано выше, в насыщенных углеродом расплавах эмульсию, т. е. при введении меди возрастает число центров, структурно соответствующих графиту, поверхность которых при равномерном подводе углерода служит подкладкой при образовании глобулярного включения. Аналогично меди должны действовать и другие элементы, нерастворимые в металле (висмут, теллур и др.). Расщепление графита при внедрении магния и других модификаторов сохраняется, несомненно, и в твердом состоянии, однако этот процесс протекает в течение несравненно более длительного времени, чем в расплаве.

Поэтому на графитизацию благоприятно должны влиять раскисление и низкотемпературная обработка, так как при этом содержание кислорода снижается и большее количество графитных образований очищается от поверхностных кислородных соединений, т. е. образуются готовые центры кристаллизации.

Рассмотренная точка зрения позволяет объяснить специфические свойства магниевого чугуна и особенности его получения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрев изложенные выше результаты исследований свойств расплавов железа, можно констатировать, что и поныне «главной проблемой научной металлургии остается проблема изучения свойств металлических расплавов. Дефицит надежной информации, с нашей точки зрения, является источником развития представлений, вообще игнорирующих роль жидкого состояния даже в наиболее очевидных случаях, как, например, в процессе формирования первичной структуры отливок [2—4], в связи с чем практически используются далеко не все возможности улучшения качества металла, поэтому по-прежнему необходимо стремиться к расширению экспериментальной информации, тем более что ныне в широком диапазоне температур удается измерять вязкость [5—8], электропроводность [5, 6, 9], магнитную восприимчивость [6, 10, 11], плотность [12, 13], теплопроводность [14], теплосодержание [8], теплоемкость [15, 16], теплоты смешения [17]. Получили развитие высокотемпературное центрифугирование расплавов [18, 19], масс-спектрометрический анализ газов, выделяющихся при плавлении и нагреве [20], бесконтактный термический анализ [21], методы высокотемпературной и телевизионной интроскопии [22], а также ряд других методов [23—27].

Итак, методические вопросы изучения свойств металлических расплавов, в том числе и тугоплавких, в широком диапазоне температур в основном решены, причем несколько меньшая точность измерения отдельных свойств по сравнению с физико-химическим анализом растворов при комнатных температурах компенсируется измерением комплекса свойств преимущественно на одних и тех же объектах. По-прежнему актуальна разработка приборов и методик, обеспечивающих получение надежных результатов с точностью, позволяющей судить об изменениях структуры раствора; по-видимому, наиболее важное значение для понимания природы растворов должны иметь измерения акустических и тепловых свойств.

Резюмируя итоги изучения свойств расплавов железа, следует подчеркнуть, что наибольшее практическое значение имеют следующие выводы.

1. Металлические расплавы вообще, а сплавы железа в особенности, отличаются высокой термической устойчивостью наследственной структуры ближнего порядка соответствующих твердых фаз. Согласно проведенным исследованиям, расплавы можно рассматривать как совокупность динамических, перманентно существующих группировок, состав и размер которых определяются характером межчастичного взаимодействия. Особенно четко это проявляется на сплавах с химическим взаимодействием,

для которых характерна особо высокая термическая устойчивость наследственной структуры ближнего порядка, достигающая сотен градусов [28—30]. Строение сплавов других типов отличается лишь качественно размером и составом динамических группировок [19, 31].

2. Детальное исследование свойств железоуглеродистых расплавов, которое заключалось в построении полных диаграмм состояния [32, 33], измерении концентрационной зависимости вязкости [7, 8], электропроводности [9], магнитной восприимчивости [34, 11], поверхностного натяжения [35], плотности [36]; исследование процессов газовыделения [20], центрифугирования [37] и других свойств расплавов [38—40], а также изучение кинетики растворения графита в жидком железе [41], первичной структуры литых сплавов [42] методами электронной микроскопии и физико-химического анализа [43] приводит к выводу о значительной микрогетерогенности железоуглеродистых расплавов.

3. Микрогетерогенность железоуглеродистых расплавов проявляется в том, что сплавы, содержащие более 2,0% С, отличаются нестабильностью свойств [44], а в процессе центрифугирования таких сплавов при ускорении всего 300 g имеет место обогащение периферийной части расплава углеродом, причем размер частиц углерода в расплаве ориентировочно может быть оценен величиной порядка 10—100 Å [37]. Как известно, нестабильность свойств во времени является характерной особенностью дисперсных систем. По этим причинам железоуглеродистые расплавы могут быть отнесены к последним.

4. Исследование причин возникновения микрогетерогенности в железоуглеродистых расплавах показало, что процесс растворения графита в жидком железе резко отличается от закономерностей процесса растворения других элементов. Кажущаяся энергия активации растворения графита существенно (в 6 раз) меньше энергии растворения молибдена в сопоставимых условиях [41]. По-видимому, это объясняется тем, что растворение графита в жидком железе осуществляется по механизму самопроизвольного диспергирования вследствие адсорбционного понижения прочности графита, т. е. вследствие развития эффекта Ребиндера [45—47].

5. Исследование процессов растворения твердых металлов в расплавах методами рентгеновской интроскопии подтверждает предположение, что важнейший для металлургии процесс растворения во многих случаях также осуществляется именно за счет эффекта Ребиндера в результате самопроизвольного диспергирования отдельных блоков твердой фазы. Прямые доказательства образования микрогетерогенности расплавов в связи с затруднениями при растворении получены и при измерении распределения твердости в закаленных образцах чугуна, образовавшегося в результате растворения графита в жидком железе и в сплавах

системы Ni—C, которое может быть лишь результатом микрогетерогенности в жидком состоянии [41]. В дальнейшем при исследовании распределения хрома в ферритном зерне стали, содержащей 20% Cr, методом микронзонда, Л. И. Ростовцевым установлено, что сталь состоит из чередующихся атомных группировок диаметром 5—10 мк, в которых содержание хрома доходит почти до 60%, причем вокруг этих областей сохраняется средняя концентрация хрома, что свидетельствует о возникновении неоднородности в жидком состоянии, а не в результате кристаллизации [48]. Аналогичное явление наблюдалось нами при растворении Si в Al, при электронномикроскопическом исследовании сплавов системы Ni—C [42]. При исследовании первичных структур отбеленных чугунов наглядно показано [43], что даже цементит не является однородным кристаллом и при увеличении в 20 000 раз в нем ясно выявляются включения графита правильной геометрической формы, имеющие размеры до 500 Å. Число таких фактов, свидетельствующих о микрогетерогенности расплавов, может быть умножено. Существуют и многочисленные производственные наблюдения, также свидетельствующие о микрогетерогенности чугуна [49, 50].

Итак, ныне имеются достаточно веские экспериментальные доказательства, позволяющие утверждать, что характерной особенностью металлических расплавов при температуре реальных процессов является наличие микрогетерогенности. Для удобства обсуждения целесообразно ввести понятие динамической микрогетерогенности, понимая под этим наследственную структуру ближнего порядка в расплавах, время жизни которой соизмеримо со временем релаксации атомов, и понятие коллоидной микрогетерогенности для определения строения расплавов, в которых в течение достаточно длительного времени существует диспергированная фаза, постепенно растворяющаяся в дисперсионной среде. Примером такой системы являются железоуглеродистые расплавы.

Необходимо отметить, что еще в сороковых годах Ю. А. Нехендзи и А. М. Самарин предложили рассматривать металлический расплав как коллоидную систему [51]. Ю. А. Клячко разработал микромицеллярную теорию строения металлов в твердом [52], а затем и в жидком состояниях [53]. Из микрогетерогенной концепции строения расплавов логично вытекают принципиальная возможность и целесообразность активных воздействий на расплав с целью изменения количества и размеров областей динамической или коллоидной микрогетерогенности. Интересно отметить, что еще задолго до появления работ Морроу [54], показавшего возможность модифицирования чугуна магнием, А. А. Бочвар указывал на возможность эффекта в случае, если бы удалось модифицировать структуру серого чугуна, заменив грубые включения графита тончайшей графитистой эвтектикой

со сферическими включениями графита» [55]. Как будет показано ниже, реализовать эти идеи, основываясь на современных представлениях о строении расплавов, можно и иными методами.

Вторым важным следствием, вытекающим из современных представлений о железоуглеродистых расплавах, характеризующихся наличием коллоидной микронеоднородности, является вывод о предпочтительности получения отливок из синтетического чугуна, отличающегося от чугуна, переплавляемого в вагранке, возможностью сознательного регулирования размеров пакетов графита и получением заранее заданных свойств диспергированной фазы. Здесь же отметим, что хотя попытки выплавлять синтетический чугун делались и раньше, только ныне к этой проблеме можно подойти со строго научных позиций.

Весьма показательно, что, используя представления о чугуне как о микрогетерогенной системе, в которой измельчение твердой фазы осуществляется в основном по механизму эффекта Ребиндера, удастся объяснить и прогнозировать как модифицирующую способность отдельных элементов, так и специфические литейные свойства магниевого чугуна. Из представлений о чугуне как о микрогетерогенной системе вытекает, как уже упоминалось, и возможность управления степенью дисперсности пакетов графита с целью регулирования свойств отливок. Перечислим методы, которые ныне могут быть реализованы практически.

1. При помещении расплава в скрещенные электрическое и магнитное поля имеет место возникновение эффекта кажущегося изменения плотности, определяемого выражением [60]:

$$\gamma_{\text{ка}} = \gamma_{\text{фак}} \left(1 + \frac{10,2 BI}{\gamma_{\text{фак}}} \cdot 10^{-5} \right),$$

где B — индукция магнитного поля; I — плотность тока (а/см^2);

$\gamma_{\text{фак}}$ — плотность электропроводной жидкости, т. е. в гетерогенной электропроводящей жидкости может происходить разделение примесей в зависимости от их электропроводности и плотности. Объемные электромагнитные силы действуют на жидкость аналогично силе тяжести, заставляя непроводящие частицы тонуть или всплывать в зависимости от направления и величины силы. Совершенно очевидно, что такой метод обработки особенно перспективен для микрогетерогенных систем, в частности, для чугуна и силумина, так как при этом происходит как бы фильтрация сплава. Пока метод практически опробован лишь на алюминиевых сплавах и для очистки стали от неметаллических включений. В поле 4000 э удалось вытеснить включения в верхнюю часть слитка [61]. Технически вполне возможно создание установок, в которых архимедова сила будет увеличена в 10—15 и более раз, особенно при использовании магнитов со сверхпроводящими элементами. Как уже отмечалось, обработка в скрещенных электромагнитных полях аналогична фильтрации.

Влияние собственно фильтрации расплава изучено пока лишь на алюминиевых сплавах и показано [62] существенное (в 5—6 раз) уменьшение загрязненности макровключениями и уменьшение количества тонкодисперсных взвесей на 50—60%, что приводит к увеличению пластичности сплава на 15—20%. Влияние фильтрации на свойства чугуна, исходя из изложенного выше, должно быть еще более значительным. Несомненно, что помимо обработки расплава в скрещенных электромагнитных полях возможны и другие технические приемы, обеспечивающие тот же эффект, в частности, механическое центрифугирование или обработка расплава во вращающемся (бегущем) электромагнитном поле. Имеются сообщения об эффективном удалении водорода (на 40%) при пропускании через чугун постоянного тока [63]. Как отмечает Д. П. Ловцов, обработка алюминиевого расплава постоянным током приводит к резкому изменению физических свойств отливок, их электропроводности, констант релаксации, изменяется и структура сплава [64]. Наложение постоянного тока, влияя на величину межфазной энергии границы твердое тело — расплав, существенно изменяет и скорость растворения, регулирование которой весьма важно для металлургии. Поскольку растворение легирующих элементов и раскислителей осуществляется, как это ныне показано, вследствие развития эффекта Ребиндера, то представляется перспективным перенесение в металлургическую практику (с целью регулирования скорости растворения легирующих) приемов физико-химической механики, разработанных для регулирования скорости диспергирования твердых тел в растворах.

2. В связи с развитием техники появилась практическая возможность создания повышенных давлений в больших объемах. Применение высоких давлений особенно целесообразно для сплавов, обладающих коллоидной микрогетерогенностью в жидком состоянии. Необходимо отметить, что влияние давления на свойства литых изделий было изучено еще в довоенных работах А. А. Бочвара [65]; тогда же были сформулированы и основные теоретические представления о влиянии давления на свойства отливок. Увеличение внешнего давления при кристаллизации Fe—C сплавов способствует адсорбции модификатора на пакетах графита, причем с увеличением давления расплав затекает во все более мелкие трещины графитного пакета, в связи с чем включение нельзя уже рассматривать как несплошность, являющуюся концентратором напряжений, что приводит к резкому улучшению свойств сплава. Действительно, как показали предварительные эксперименты [66], непродолжительная выдержка чугуна при давлении 6 атм в процессе кристаллизации приводит к достижению уровня свойств, характерных для модифицированного чугуна. При давлениях более 1000 атм наблюдается заметное изменение числа центров и линейной скорости кристаллиза-

ции [67], наконец, при давлении более 2000 кг/см^2 , как показывают расчеты [68], при любых скоростях охлаждения железоуглеродистого расплава стабильным становится цементит.

Из изложенного ясно, что обработка чугуна и других сплавов высокими давлениями является перспективным процессом получения качественно новых по свойствам сплавов.

3. В заключение необходимо упомянуть о термовременной обработке, ибо для систем с коллоидной микрогетерогенностью, в которых протекают процессы дорастворения, влияние температуры и времени выдержки должно быть особенно заметным. Системы с динамической микрогетерогенностью, как показано выше, отличаются высокой термической устойчивостью наследственной структуры ближнего порядка, поэтому нагрев и в этом случае является результативным средством изменения свойств отливок. Наконец, при нагреве, как это имеет место в системе железо—углерод, происходит изменение структуры ближнего порядка, сопровождающееся изменением физических свойств [34, 35, 36]. Нагрев чугуна в электроннолучевой печи при температуре 2500°C с последующим быстрым охлаждением привел к заметному изменению формы графитных включений. Еще более радикальные изменения наблюдаются в процессе электрошлакового переплава чугуна, при котором имеет место весьма глубокая десульфурация.

4. Изменение свойств отливок, несомненно, должно иметь место и при «термообработке» расплава, основная идея которой заключается в сохранении при более низкой температуре структуры ближнего порядка, свойственной высокотемпературному состоянию. Влияние скорости охлаждения расплава на структуру силумина отмечено в [69]. Отметим, что в рамках прежних представлений о расплавах, как о простейших одноатомных образованиях, влияние скорости охлаждения расплава на структуру отливки объяснить в ряде случаев затруднительно. Следует указать на практическую возможность получения при скоростях охлаждения более $10^6 \text{ }^\circ\text{C}$ в 1 сек. однородных твердых растворов состава исходной жидкости [70].

Здесь нет возможности рассмотреть и оценить другие методы воздействия на расплав, которые, несомненно, являются перспективными. Мы имеем в виду ультразвуковое [71] и радиационное облучение [72], катафорез расплава, импульсную обработку расплава реверсивным бегущим или вращающим полем [73], введение в расплав веществ, способствующих коалесценции включений, инкуляцию, модифицирование и т. д.

В заключение нашей монографии важно подчеркнуть, что ныне в результате изучения свойств металлических расплавов и достижений физико-химической механики открываются новые возможности для коренного улучшения свойств чугуна, стали и других массовых конструкционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

К введению

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. ОГИЗ, 1940.
2. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, 1948.
3. F. Zernike, J. A. Prins.— Z. Phys. W., 1927, 41, p. 184.
4. Н. Гингрич.— Усп. хим., 1946, 15, вып. 2, 279.
5. C. W. Stewart.— Rev. Mod. Phys., 1941, 2, p. 116.
6. В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкости. Изд-во АН СССР, 1950.
7. Дж. Бернал.— Усп. хим., 1961, 30, вып. 10.
8. И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. Изд-во АН БССР, 1962.
9. О. Я. Самойлов.— ЖФХ, 1956, вып. 2, 87.
10. А. Р. Регель.— Сб. «Строение и свойства жидких металлов». Изд. Ин-та металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1959, 3, 50.
11. А. М. Самарин, Ю. А. Нехендзи.— Труды Мин-ва трансп. ма-
ностроир., 1946, № 5, 3.
12. И. В. Радченко.— Усп. физ. наук, 1957, 61, вып. 2, 249.
13. Я. И. Дутчак.— Укр. физ. ж., 1960, № 1, 94.
14. С. Ф. Хохлов, Е. З. Спектор.— ФММ, 1963, 15, вып. 2, 724.
15. А. С. Лашко, А. В. Романова.— Сб. «Строение и физические
свойства вещества в жидком состоянии». Киев, изд. КГУ, 1954.
16. Н. В. Алексеев, Я. И. Герасимов.— Докл. АН СССР, 1958,
121, № 3, 488.
17. K. Richter.— Z. Physik, 1961, 165, 121.
18. А. Н. Бублик, А. Г. Бунтарь.— Кристаллография, 1958, № 1,
32; 1957, № 2, 255.
19. М. М. Бредов.— Изв. АН СССР, Металлы, 1960, № 6, 87.
20. O. Chamberlain.— Phys. Rev., 1956, 77, 305.
21. М. И. Шапаронов. Введение в молекулярную теорию растворов.
Гостехиздат, 1956.

К главе 1

1. Г. Мелвин-Хьюз. Физическая химия, т. 1, изд-во «Мир», 1962.
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. ОГИЗ,
1948.
3. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, 1948.
4. М. Корнфельд. Упругость и плотность жидкости. М., ГИТТЛ,
1951.
5. J. D. Bernal.— Sci. Amer., 1960, 203, № 2.
6. J. E. Lennard-Jones.— Proc. Roy. Soc. A., 1939, 170, 464.
7. T. Kirkwood, E. K. Mann, J. B. Adler.— J. Chem. Phys.,
1950, 18, 1040.
8. Л. Даркен, Р. Гурри. Физическая химия металлов. Металлург-
издат, 1960.
9. F. Zernike, J. A. Prins.— Z. Phys., W., 1927, 41, 184.
10. Н. С. Гингрич.— Усп. хим., 1946, 15, вып. 4, 279.
11. В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкости. Изд-во АН
УССР, 1950.
12. И. В. Радченко.— Усп. физ. наук, 1957, 61, вып. 2, 249.

13. А. С. Л а ш к о.— Сб. «Строение физические свойства вещества в жидком состоянии». Киев, изд. КГУ, 1954.
14. И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
15. О. Я. Самойлов.— ЖФХ, 1956, вып. 2, 87.
16. G. W. Stewart.— Rev. Mod. Phys., 1941, 2, 116.
17. H. Eyring.— J. Chem. Phys., 1936, 4, 283; 1939, 7, 381.
18. R. Furth, J. M. W. Milatz.— Proc. Amsterdam Acad., 1939, 42, 107.
19. R. Furth.— Proc. Cambridge Philos. Soc., 1941, 37, 252.
20. F. C. Frank.— Proc. Roy. Soc. A., 1952, 215, 43.
21. F. C. Frank, J. S. Haspar.— Acta Crystallogr., 1958, 11, 184.
22. J. D. Bernal.— Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 27.
23. С. С. Уразовский. Молекулярный полиморфизм. Изд-во АН УССР, 1956.
24. B. Predel.— Naturwiss., 1962, 49, № 2, 463.
25. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Труды Ин-та металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1960, вып. 10, 134.
26. А. А. Вертман, А. М. Самарин, Е. С. Филиппов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1964, № 7, 19.
27. Д. Н. Белашенко, А. П. Любимов.— Труды МИСиС, 1958, вып. 38, 135.
28. В. К. Григорович.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1961, № 3, 124.
29. Г. М. Мартынкевич.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1961, № 3, 142.
30. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1961, № 3, 154.
31. Т. А. Канторова.— ФТТ, 1959, I, вып. 11, 1961.
32. Ю. М. Клячко.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1960, № 6.
33. С. Ф. Хохлов.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1960, № 6.
34. М. И. Шахпаронов.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1961, № 3, 118.
35. И. Т. Срывагин, О. А. Есин.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1960, № 6, 124.
36. Ф. Зауервальд.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1961, № 3, 115.
37. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР, 1940.
38. А. И. Бублик, А. Г. Бунтарь.— ФММ, 1958, I, вып. 4, 692.
39. Н. В. Алексеев, Я. И. Герасимов.— Докл. АН СССР, 1958, 121, № 3, 488.
40. А. Н. Бублик, А. Г. Бунтарь.— Кристаллография, 1958, № 1, 32; 1957, № 2, 255.
41. K. Richter.— Z. Physik, 1961, 165, 121; Z. Naturforsch., 1951, 16a, 181; 1957, 12a, 896.
42. O. Chamberlain.— Phys. Rev., 1950, 77, 305.
43. М. М. Бредов.— Изв. АН СССР. Металлы, 1960, № 6, 87.
44. А. З. Голик.— Укр. физ. ж., 1949, № 14, 2.
45. А. М. Бачинский. Временник общества им. Менделеева. Приложение № 3. Пг, 1913.
46. А. Ф. Иоффе.— Юбилейный сборник АН СССР к 30-летию Октябрьской революции, ч. I. М., изд-во АН СССР, 1947, 305.
47. А. Р. Регель. Исследования по электронной проводимости. Автореф. докт. дисс. Ленинград, 1957.
48. А. Р. Регель.— Сб. «Строение и свойства жидких металлов». Изд. ИМЕТ, 1959, 3.
49. Г. И. Горяга.— Вестн. МГУ, 1956, № I, 18.
50. И. И. Кикоин, И. Г. Факидов.— ЖТФ, 1933, 3, вып. I, 1411.
51. G. Buch, O. Fogt.— Helv. phys. acta, 1954, 27, N 3, 241.
52. A. Sogoo.— Phys. Rev., 1932, 41, 516.
53. R. W. Powell.— J. Iron and Steel Inst., 1949, 162, 315.

54. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Завод. лабор., 1958, № 3, 309.
55. П. В. Гельд, В. А. Коршунов, М. С. Петрушевский, П. В. Кочеров.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1960, № 6, 112.

К главе 2

- [1. Ч. Баррет. Структура металлов. М. Металлургиздат, 1951.
2. C. Benedicks, N. Ericsson, E. Ericson.— Arch. Eisenhüttenwesen, 1929/1930, 3, 479.
3. I. D. Lucas.— C. R. Acad. Sci., 1959, 248, N 16, 2336; 1960, 250, N 10, 1850.
4. H. Scott, J. H. Rendell.— J. Iron. and Steel Inst., 1953, 175, 4, 375.
5. A. Kirschenbaum, I. Cahill.— Trans. Met. Soc., 1962, 224, N 4.
6. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич.— ФММ, 1961, вып. 6, 883.
7. О. Я. Самойлов.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallургия и топливо, 1960, № 3, 116.
8. И. З. Фишер.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallургия и топливо, 1960, № 6, 76.
9. А. З. Голик.— Укр. физ. ж., 1962, 7, № 5, 559.
10. Е. Г. Швидковский. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М., ГИТТЛ, 1955.
11. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, 1960.
12. Y. Nakagawa.— J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 3.
13. Э. А. Дубинин, О. А. Есин, Н. А. Ватолин.— Сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». Металлургиздат, 1964, 140.
14. Г. А. Пшеничкин, Л. И. Волков.— ФММ, 1961, 11, вып. 4, 513.
15. Г. А. Пшеничкин. ФММ, 1962, 14, вып. 3, 382.
16. E. Wachtel, G. Urbain.— C. r. Acad. Sci., 1962, 255, № 19.
17. W. Sechsmith, A. Pearce. Proc. Roy. Soc., 1938, 167, 189.
18. К. Б. Власов, С. В. Вонсовский.— ФММ, 1956, вып. 2, 403.
19. J. S. Sowel.— J. Appl. Phys., 1960, 31, N 5, 370.
- ✓ 20. О. Я. Самойлов.— ЖФХ, 1959, 3, вып. 5, 1147.
21. Е. Г. Швидковский.— Уч. зап. МГУ. Физика, 1944, 135, вып. 74.
22. L. Losana.— Metal Italia, 1942, 34, 133—140.
23. R. N. Barfield, J. A. Kitchenner.— J. Iron and Steel Inst., 1955, 180, 324.
24. В. Г. Кочегаров, А. А. Романов.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallургия и топливо, 1963, № 3, 90.
25. Н. А. Ватолин, О. А. Есин, А. А. Востряков.— ФММ, 1963, 15, вып. 2, 233.
26. G. Cavalier. C. r.— Acad. sci., 1963, 256, N 6, 1308.
27. H. Schenck, H. Froberg, K. Hoffman.— Arch. Eisenhüttenwesen, 1963, 2, 93.
28. Thiele.— Arch. Eisen hüttenwesen, 1963, 2, 101.
29. П. П. Арсентьев, Б. Г. Виноградов, С. И. Филиппов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 3, 11—20.
30. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Физико-химические свойства жидких сплавов.— Сб. «Строение и свойства жидких металлов». Изв. ИМЕТ, 1960.
31. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Докл. АН СССР, 1960, 132, № 3, 572.
32. Е. Г. Швидковский, Г. И. Горяга.— Вестн. МГУ, 1953, № 9, 1956, 307, № 2, 6, 417.
33. S. Strause.— Nucl. Sci. and Engng, 1962, 12, 3436.
34. N. da Andrade.— Endeavour, 1954, 13, N 51, 7.
35. M. F. Culpin.— Proc. Phys. Soc., 1957, 70, part II, 3.

36. В. М. Глазов. Исследование физико-химических свойств антимонидов в жидком состоянии. Автореф. канд. дисс. изд. ИМЕТ, 1958.
37. И. В. Фишер, В. П. Прохоренко.— Сб. «Кристаллические явления и флуктуации в растворах». Изд-во АН СССР, 1960, 24.
38. R. A. Swalin.— *Acta metallurg.*, 1959, 7, 736.
39. Л. А. Коледов.— ФММ, 1963, 2, вып. 15, 260.
40. Справочник химика, т. 1. 1962, Госхимиздат, 383.
41. A. Marshall, F. J. Morton.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1161.
42. J. W. Edwards.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 4729.
43. С. Дешман. Научные основы вакуумной техники. Госэнергоиздат, 1950, 82.
44. С. Юй Цзен-Цзи. Исследование активности компонентов и растворимости кислорода в системе Fe—C. Автореф. канд. дисс. Изд. ИМЕТ, 1960.
45. J. Elliott, M. Gleiser. *Thermochemistry of Steelmaking*, N. Y., 1960.
46. А. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, 1961, 391.
47. А. Фрост. Успехи физики металлов, т. II. Metallurgizdat, 1958, 133.
48. Н. А. Покровский.— Изв. АН СССР, ОТН, Metallurgiya i toplivo, 1961, № 3, 122.
49. С. Н. Задумкин.— Сб. «Строение и свойства жидких металлов». Изд. ИМЕТ, 1960, 34.
50. P. Kosakevitch, G. Urbain. *J. Iron and Steel Inst.*, 1957, 186, 167.
51. Ван Цзин-тан. Влияние кислорода, марганца и серы на поверхность. натяжение жидкого железа. Автореф. канд. дисс. Изд. ИМЕТ, 1959.
52. Б. В. Царевский, С. И. Попель.— Труды 5-й конференции по физико-химическим основам производства стали. Изд-во АН СССР, 1959, 145.
53. В. И. Нищенко.— Труды конференции по поверхностным явлениям. Нальчик, Изд-во КБГУ, 1964.
54. Leang, Bever, Floe.— *Metals Technol.*, 1947, February, 1141.
55. М. М. Карнаухов, А. Н. Морозов.— Изв. АН СССР, ОТН, 1947, № 6, 721.
56. G. Schenck.— *Mitt. Max-Plank Inst.*, 1961, 11, Nov.
57. В. И. Лакомский.— Автом. сварка, 1963, № 1, 89.
58. С. С. Уразовский. Молекулярный полиморфизм. Изд-во АН УССР, 1950.
59. H. Menke.— *Phys. Z.*, 1932, 33, 593.
60. W. R. Jones, M. L. Barlett.— *J. Inst. Metals*, 1952, 81, N 3, 145.
61. В. П. Елютин, М. А. Маурах, В. Д. Туров.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1965, № 4, 127.
62. К. И. Ващенко, Л. Сафрони. Магнийевый чугун. Машгиз, 1962.
63. В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкостей. Изд. АН УССР, 1950.
64. J. D. Bernal.— *Sci. Amer.*, 1960, 203, N 2.
65. F. C. Frank.— *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, 215, 43.
66. J. Bernal.— *Nature*, 1959, 183, 141.
67. B. Predel.— *Z. Naturwiss.*, 1962, 49, № 2, 463.
68. В. К. Григорович.— Исследование сталей и сплавов. К 60-летию чл.-корр. АН СССР Н. В. Агеева. Изд-во «Наука», 1964, 19.
69. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. М., ГИТТЛ, 1948.
70. M. Ollette. C. r.— *Acad. sci.*, 1962, 254, 2332.
71. A. Seybolt, C. Mathewson.— *Trans. AIME*, 1935, 117, 156.
72. H. Esserm, W. Eilender, K. Bungardt.— *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1938, 12, 157.

1. М. И. Шахпаронов.— Изв. АН СССР, ОТН. *Металлургия и топливо*, 1961, № 3, 118—120.
2. И. И. Френкель. Собр. трудов, т. 3. Изд-во АН СССР, 1959, 46.
3. И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. Физматгиз, 1961. М.
4. Строение и свойства жидких металлов. Сборник статей. Изд. ИМЕТ, 1960, 3—59.
5. F. Sauerwald, G. Bauer.— *Wiss. Z. Martin-Luther Univ. Halle. Aug.*, S. 1029—68 (1961); *Z. Metallkunde*, 1943, 35, 105; 1950, 41; 1950, 41, 214.
6. L. A. Oriani.— *J. Electrochem. Soc.*, 1956, 103, N 3.
7. Ф. Гайбуллаев. Электропроводность жидких эвтектик. Автореф. канд. дисс. изд. ЛПИ, 1959.
8. К. Вогнеманн, P. Müller.— *Metallurgie*, 1910, 7, 396.
9. K. Honda, H. Endo.— *J. Inst. Metals*, 1927, 8, N 1, 27.
10. Э. Гебхардт.— Проблемы современной металлургии, 1954, № 3, 90—100.
11. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН. *Металлургия и топливо*, 1961, № 2, 83—87.
12. Б. Бозорт. Ферромагнетизм. ИЛ, 1956, 222.
13. С. Глестон, К. Лейдер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакции. ИЛ, 1948.
14. О. А. Есин, И. Т. Срывалин, Ю. П. Никитин.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1958, № 4, 66.
15. В. В. Аверин. Автореф. канд. дисс. изд. ИМЕТ, 1958.
16. Д. Н. Белашенко, А. П. Любимов.— Труды МИСнС, 1958, сб. 38, 135—173.
17. И. Т. Срывалин, О. А. Есин.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1961, № 9, 13—20.
18. О. Кубашевский. Цит. по книге Ю. М. Голутвина «Теплоты образования и типы химической связи в кристаллах». Изд-во АН СССР, 1962.
19. С. Р. Хохлов, Б. З. Спектор.— ФММ, 1964, 4, вып. 172.
20. Н. К. Григорович — Сб. «Строение и свойства жидких металлов». Изд. ИМЕТ, 1960.
21. M. Pluse.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1915, 93, I, 114.
22. F. Sauerwald.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1924, 135, 255.
23. F. Sauerwald, K. Töpler.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1926, 157, 117.
24. A. Bienias, F. Sauerwald.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1927, 161, 51.
25. A. Bienias, F. Sauerwald.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1931, 203, 15.
26. W. Hadecker, F. Sauerwald.— *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1931, 203, 156.
27. F. Sauerwald.— *Z. Metallkunde*, 1950, 41, № 4, 97.
28. Э. В. Поляк, С. В. Сергеев.— Докл. АН СССР, 1941, 30, № 2, 186.
29. Э. В. Поляк, С. В. Сергеев.— Докл. АН СССР, 1941, 33, № 3, 44.
30. Э. В. Поляк, С. В. Сергеев.— Докл. АН СССР, 1947, 57, № 7, 677.
31. С. В. Сергеев, Э. В. Поляк.— Сб. «Физико-химические свойства жидких металлов». Оборонгиз, 1952, 147—162.
32. В. А. Константинов.— ЖОХ, 1950, № 8, 953—954.
33. W. Jones, W. Bartlett.— *J. Inst. Metals*, 1952, 81, pt 3, 145.
34. W. Jones, W. Bartlett.— *J. Inst. Metals*, 1955, 83, N 2, 59.
35. W. Jones, J. B. Davies.— *J. Inst. Metals*, 1957, 86, N 4, 164.
36. В. М. Глазов, Ю. Д. Чистяков.— Изв. АН СССР, ОТН. *Металлургия и топливо*, 1958, № 7, 141—143.

37. T. P. Yao, V. Kondic.— J. Inst. Metals, 1952, 81, pt I, 17.
38. H. Y. Fischer, A. Phillips.— J. Metals, 1954, 6, sect. 2, 1060.
39. C. T. Ewing, J. A. Grand, R. R. Miller.— J. Phys. Chem., 1954, 58, № 12, 1086.
40. C. T. Ewing, R. R. Miller, J. A. Grand.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1168.
41. B. Gebhardt, C. Wörwag.— Z. Metallkunde, 1951, 42, 358.
42. E. Gebhardt, M. Becker, E. Trägner.— Z. Metallkunde, 1953, 44, 379.
43. E. Gebhardt, M. Becker, S. Bevker.— Z. Metallkunde, 1954, 45, 83.
44. E. Gebhardt, M. Becker, E. Grägner.— Z. Metallkunde, 1955, 46, 90.
45. E. Gebhardt, M. Becker, U. Sebastian.— Z. Metallkunde, 1955, 46, 669.
46. E. Gebhardt, K. Köstlin.— Z. Metallkunde, 1957, 48, 636.
47. E. Gebhardt, K. Kostlin.— Z. Metallkunde, 1958, 49, 605.
48. E. Gebhardt, K. Detering.— Z. Metallkunde, 1959, 50, 379.
49. И. Ф. Голубев, В. А. Петров.— Завод. лабор., 1938, № 7, 816.
50. А. З. Голик, Н. А. Рындич, С. А. Бабенко.— Укр. физ. ж., 1958, № 3, 365.
51. А. М. Бутов, Л. С. Присс, Е. Г. Швидковский.— ЖТФ, 1951, 21, вып. 11, 1319—1324.
52. Е. Г. Швидковский, Г. И. Горяга.— Вестн. МГУ, 1953, № 10, 125—129.
53. Е. Г. Швидковский. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. ГИТТЛ, 1955.
54. А. Нгбек.— Hutnicke listy, 1957, 12, № 7, 599—597.
55. А. Нгбек.— Z. Metallkunde, 1957, 48, № 3, 134.
56. А. Нгбек.— Z. Metallkunde, 1959, 50, 431.
57. А. М. Корольков. Литейные свойства металлов и сплавов. Изд-во АН СССР, 1960.
58. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 4, 17—21.
59. Б. М. Туровский, А. Н. Любимов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 2, 15—20.
60. В. М. Глазов.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 5, 190—194.
61. А. Р. Регель, Ф. Гайбуллаев.— ЖТФ, 1957, 27 вып. 1996—2005; вып. 10, 2240—2245.
62. K. Endo, H. Honda.— J. Inst. Metals, 1927, 20, 1714.
63. F. Sauerwald.— Z. anorg. und allg. Chem., 1929, 101, 353.
64. T. Matsumoto.— Sci. Rept. Tôhoku Univ., 1929, 18, 757, 44; 1929, 19—46.
65. Ю. А. Клячко.— Завод. лабор., 1937, 6, 1376.
66. Ю. А. Клячко, Л. Л. Кунин. Докл. АН СССР, 1949, 64, № 85.
67. Х. А. Ибрагимов. Автореф. канд. дисс. Изд. МГУ, 1965.
68. В. И. Данилов. Избранные произведения. Изд-во АН УССР, 1955.
69. А. В. Романова, А. С. Лашко.— Укр. физ. ж. № 1958, 3, 375; ЖОХ, 1959, № 8, 1730.
70. А. Ф. Скрышевский.— Сб. «Вопросы физики металлов», № 8. Киев., Изд-во АН УССР, 1957, 187.
71. Я. И. Дутчак.— Укр. физ. ж., 1959, № 3, 1114.
72. А. Н. Бублик, А. Г. Бунтарь.— Кристаллография, 1958, № 3, 1, 1957, № 2, 255; 1957, № 2, 249.
73. O. Schemberlein.— Phys. Rev., 1950, 77, 305.
74. И. В. Радченко.— Сб. «Свойства веществ в жидком состоянии». Киев, Изд. КГУ, 1954, 60.
75. А. Грбек.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы и топливо, 1961, № 3, 120—122.

76. А. И. Горб о в.— ТРФХО, 1909, 41, 1241, 1910, 42, 1517.
77. П. Я. С а л ь д а у. Измерения электропроводности. ГИТТЛ, 1940.
78. Н. В. Гевелинг.— Изв. СФХА, 1936, № 9, 63—83.
79. П. М. Б а р т е н е в.— Уч. зап. МГПИ им. Потемкина, 1956, 49, № 1, 414.
80. H. A u s c h i v.— Z. Phys. Chem., 1950, 116, 125.
81. М. И. Ш а х п а р о н о в.— Сб. «Строение и свойства жидких металлов». М., изд. ИМЕТ, 1960.
82. А. А. В е р т м а н, В. М. Г л а з о в.— Сб. «Строение и свойства жидких металлов». М., изд. ИМЕТ, 1960.
83. Д. С. Каменецкая, В. И. Д а н и л о в.— ЖФХ, 1948, 22, вып. 1, 69.
84. Д. С. Каменецкая. Проблемы металловедения и физики металлов. Металлургиздат, 1949, вып. 1, 113.
85. Б. Я. П и н е с. ЖФХ, 1949, вып. 23, 625.
86. М. Х а н с е н, К. А н д е р к е. Структуры двойных сплавов. М., Металлургиздат, 1962.
87. О. К у б а ш е в с к и й, А. Э в а н с. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
88. А. Р. Р е г е л ь.— Сб. «Структура и свойства жидких металлов». М., Изд. ИМЕТ, 1959, 147.
89. В. М. Г л а з о в.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 6, 111.
90. J. F. M o r r i s, G. R. Z e l l a r s.— J. Metals, 1956, Aug., 717.
91. J. C h i p m a n.— Disc. Faraday Soc., 1948, N 4, 33.
92. H. S h a u s s, O. R i c h a r d s, K. B r o w n.— Nucl. Sci. and Eng 1960, 7, 442.
93. М. И. Ш а х п а р о н о в. Введение в молекулярную теорию растворов. Гостехиздат, 1956.
94. А. М. З у б к о. Проблемы металловедения и физики металлов. Металлургиздат, 1949, вып. 1, 106.
95. J. E. S t e a d.— Engineering, 190, 72, 851; J. Iron and Steel Inst., 1901, 60, 104.
96. O. P f e i f f e r.— Metallurgie, 1906, 3, 281.
97. R. R u e r, K. F i c k.— Ferrum., 1917, 14, 49.
98. R. R u e r, F. G r o e e r e n s.— Ferrum., 1917, 14, 49.
99. F. O s t e r m a n n.— Z. Metallkunde, 1925, 17, 278.
100. A. M ü l l e r.— Mitt. K.-W. Inst., 1936, 560.
101. J. L. G r e g g, B. N. D a n i l a f f.— The alloys of Fe and Cu, N. Y., 1938, 33.
102. C. S. S m i t h, E. W. P a l m e r.— Trans. AIME, 1950, 188, 1486.
103. K. I w a s e, O. O k a m o t o, T. A m i m i y a.— Sci. Rept. Tohoku Univ., 1938, 26, 618— J. Metals, 1956, 10, 1290.
104. И. Г. С р ы в а л и н, О. А. Е с и н.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1961, № 9, 13—20.
105. O. K u b a s c h e w s k i, W. I w a n i e n.— J. Metals, 1956, 10, 1290.
106. H. H e n d u s.— Z. Naturforsch., 1947, 2, 505.
107. Н. С. К у р н а к о в. Избранные произведения, т. 1—3, Изд-во АН СССР.
108. Н. А. Т р и ф о н о в.— Изв. СФХП, 1940, XII, вып. 85, 103—123.
109. Н. А. В а т о л и н, О. А. Е с и н.— ЖПХ, 1954, № 27, 1252.
110. Ю. М. Г е р т м а н, П. В. Г е л ь д.— ЖФХ, 1962, 36, вып. 7, 1477—1482.
111. А. П. Л ю б и м о в, Б. М. Т у р о в с к и й.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 1, 25.
112. В. Н. Е р е м е н к о, В. И. Н и ж е н к о, Ю. В. Н а й д и ч.— Изв. АН СССР, ОТН, Металлы, 1961, № 3, 150—154.
113. А. А. В е р т м а н, А. М. С а м а р и н.— Труды ИМЕТ, 1960, вып. 10. Изд-во АН СССР, 108—155.
114. В. М. Г л а з о в. Автореф. канд. дисс. Изд. ИМЕТ, 1958.
115. А. А. В е р т м а н, А. М. С а м а р и н.— Докл. АН СССР, 1958, 120, № 2, 309.

116. Э. Л. Дубинин, Н. А. Ватолин, О. А. Есин.— Сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». М., Металлургиздат, 1964, 140.
117. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов.— Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо, 1951, № 8, 1234.
118. П. В. Гельд.— ЖПХ, 1952, № 25, 687.
119. П. В. Гельд, С. И. Попель, Ю. П. Никитин.— ЖПХ, 1952, № 25, 592.
120. F. Glaser.— J. Metals, 1956, 10, 1290.
121. L. Gargold.— Acta metallurg., 1954, 2, 6, 886.
122. П. В. Гельд, О. А. Есин.— Сб. «Физико-химия металлургических процессов», 1954, № 4, 2.
123. А. М. Самарин, В. П. Федотов.— Сб. «Физико-химические основы производства стали». Изд-во АН СССР, 1957, 421.
124. R. Walter.— Z. Metallkunde, 1921, 13, 225.
125. F. Körber, W. Oelsen.— Mitt. K-W. Inst. Düsseldorf, 1936, 18, 109.
126. J. Chipman, N. J. Grant.— Trans. Amer. Soc. Metals, 31, 1943, 365.
127. W. Oelsen, V. Samson, H. O. Himmelstern.— Mitt. K.-W. Inst., 18, 131, 1936.
128. П. В. Гельд, Ю. М. Гертман.— Тезисы 4-го совещания по физико-химическому анализу. Изд. МГУ, 1960, 5.
129. П. В. Гельд, Ю. М. Гертман.— ФММ, 1961, 12, вып. 1, 47.
130. В. И. Мусихин, О. А. Есин, Б. Н. Леписких.— Сб. «Применение вакуума в металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1960, 248.
131. K. Sanok, K. Okajama, H. Okuda.— Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., 2, 258.
132. К. Вагнер. Термодинамика сплавов. ИЛ, 1955.
133. В. М. Глазов, А. А. Вертман.— Докл. АН СССР, 1958, 3, 123, 432.
134. В. М. Глазов, Д. А. Петров.— Докл. АН СССР, 1958, 120, № 2, 293—295.
135. В. М. Глазов, Д. А. Петров.— Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1958, № 4, 125—129.
136. О. Я. Самойлов.— ЖФХ, 1959, 133, вып. 5, 1147.
137. M. Vesker, C. E. Floe, Liang.— Trans. AIME, 1944, 156, 149.
138. В. П. Федотов, А. М. Самарин.— Сб. «Физико-химические основы производства стали». Изд-во АН СССР, 1959, 144.
139. Г. Шарф, В. В. Аверин, А. Ю. Поляков, А. М. Самарин.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1959, № 11, 29.
140. W. C. Ellis.— Rend. Polytech. Bull. Eng. sci., Ber, 16, 1, 1927.
141. G. Bush, W. Dodd.— Trns. AIME, 1948, Oct., 174.

К главам 4—8

1. L. S. Darken.— Metals Technol., 1114, N 2, 1940.
2. А. А. Байков. Собр. трудов, т. 2. Изд-во АН СССР, 1948, 70—97.
3. А. Н. Розанов.— Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 721—723.
4. И. Н. Кочеров, С. Б. Рожкова. Литейное производство, 1960, № 5, 34.
5. O. Ruff, O. Goecke.— Metallurgie, 1911, N 3, 417.
6. H. Hanemann.— Z. anorg. Chem., 1914, N 84, 1—23.
7. R. Ruerm, J. Biron.— Z. anorg. und allg. Chem., 1920, N 113, 93.
8. Н. М. Витторф.— ЖРМО, вып. XIII, 9, 1911.
9. J. Chipman et al.— Trans. ASM, 1952, N 44, 1215.
10. Н. А. Недумов.— ЖФХ, 1960, 1, 34, 101.
11. К. П. Ващенко, Л. Сафрони. Магнелий чугун. Машгиз, 1960.
12. T. Kase.— Sci. Rept. Tohoku Univ., 1925, 14, 187.
13. K. Fridrich, A. Logoux.— Metallurgie, 1910, 7, 10.

14. А. Р. Регель, Н. П. Мокровский. — ЖТФ, 1953, вып. 12, 2421.
15. O. Ruff, W. Martin. — Metallurgie, 1912, 9, 143.
16. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М., Металлургиздат, 1962.
17. И. С. Мирошниченко. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1961, № 1, 128.
18. O. Ruff, F. Keiling. — Z. anorg. Chem., 1914, 88, 410.
19. H. M. Morrogh, W. J. Williams. — J. Iron and Steel Inst., 1947, 155, part 3, 322.
20. C. Benediks, N. Ericsson, G. Ericsson. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1929—1930, 3, 479—486.
21. F. Sauerwald. — Z. Metallkunde, 1922, 14, 427.
22. I. D. Lucas. — C. r. Acad. sci., 1959, 248, N 16, 2336—2338.
23. А. А. Вертман, Е. С. Филиппов. Сб. «Свойства металлов в твердом и жидком состоянии». Изд-во «Наука», 1964, 70—82.
24. Е. С. Филиппов, А. А. Вертман, А. М. Самарин. — Завод. лабор., 1964, № 5, 620—622.
25. А. А. Вертман, А. М. Самарин. — Труды ИМЕТ, вып. X. Изд-во АН СССР, 1962, 108—155.
26. В. М. Глазов, А. А. Вертман. — Сб. «О строении жидких эвтектик». К 60-летию акад. А. А. Бочвара. Изд-во АН СССР, 1963, 83—93.
27. Ван Цзин-тан. Влияние углерода, кислорода, марганца и серы на поверхностные натяжения железа. Автореф. канд. дисс. изд. ИМЕТ, 1960.
28. М. Фикри. Природа бурого дыма и условия его образования при продувке кислородом. Автореферат. канд. дисс. — — —
29. С. И. Филиппов, В. В. Яковлев. Исследование закономерностей расходования кислорода на различных стадиях окислительной плавки. Тезисы Межвузовской конференции Института стали. Изд. МИСиС, 1963.
30. П. П. Арсентьев, Б. Г. Виноградов, С. И. Филиппов. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1962, № 5, 25; 1963, № 3, 11—20.
31. В. Н. Лузгин, В. П. Явойский, А. Ф. Вишкарёв. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 5, 44.
32. Э. Л. Дубинин. Исследование зависимости магнитной восприимчивости ряда жидких ферросплавов. Автореф. канд. дисс. изд. УПИ, 1962.
33. А. А. Вертман, Е. С. Филиппов, А. М. Самарин. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1964, № 7, 19—24.
34. L. D. Lucas. — Mem. scient. Rev. Metallurgie, 1964, 61, N 2, 97.
35. F. Richardson, W. E. Dennis. — Trans. Faraday Soc., 1953, 49, N 362.
36. В. П. Чернобровкин. Исследование предусадочных, усадочных и других явлений в чугунах. Автореф. канд. дисс. изд. УПИ, 1963.
37. В. П. Пупынин, Сюй Цзэн-цзи, А. Ю. Поляков, А. М. Самарин. — Труды ИМЕТ, вып. X, Изд-во АН СССР, 1962, 155.
38. N. Barfield, J. A. Kitchenner. — J. Iron and Steel Inst., 1955, 180, 324.
39. А. А. Романов. — Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1963, № 3, 90.
40. Н. А. Ватолин, О. А. Есин, А. А. Востряков. — Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1963, № 3, 90; ФММ, 1963, 15, вып. 2, 223.
41. П. П. Арсентьев, Б. Г. Виноградов, С. И. Филиппов. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 3, 11—20.
42. Б. М. Туровский, А. П. Любимов. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 1, 24—27.
43. С. Глессон, Г. Эйринг, К. Лейдлер. Теория абсолютных скоростей реакции. ИЛ, 1948.
44. А. А. Вертман, Б. М. Туровский, А. М. Самарин. — Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 6, 162—167.

45. А. А. Романов, В. Г. Кочегаров.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1964, № 3, 174.
46. П. П. Арсентьев, Вань Ли-ши.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1961, 5—12.
47. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов. Машгиз, 1962.
48. К. П. Бунин.— Труды УПИ, № 19, Металлургиздат, 1944, 412.
49. Г. А. Шеничкин.— ФММ, 1961, 11, вып. 4, 513; 1962, 14, вып. 3, 382.
50. Д. Гильдебранд. Растворимость неэлектролитов. М., ГОНТИ, 1938.
51. В. П. Гладышев.— ФММ, 1960, 9, вып. 6, 852.
52. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор. Структура металлов и сплавов. Металлургиздат, 1959.
53. J. Hildebrand. Solubility of Non-electrolites, New York, 1950.
54. L. Lucas.— C. r. Acad. Sci., 1960, 250, N 10, 1850.
55. W. A. Chupka, N. G. Inghram.— Mem. Soc. Roy. science Liege, 1955, 115, 343.
56. G. Тамманн, S. Hunsberger.— Z. anorg. und allg. Chem., 1927, 160, 249.
57. В. Г. Манчинский.— Науч.-техн. бюлл., изд. ЛПИ, 1960, № 11, 79.
58. O. Dahlne.— Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, 7, 373.
59. J. A. Kitchener, J. C. M. Bockris, D. A. Spratt.— Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 608.
60. J. Chipmann, R. Malfred, J. W. Cott et al.— Trans. Amer. Soc. Metals, 1953, 44, 1215.
61. Дж. Р. Уинск, Д. Гуринский.— Сб. «Жидкие металлы и их затвердевание». Металлургиздат, 1962.
62. A. G. Wald, J. W. Taylor.— J. Inst. Metals, 1956, 85, 1734.
63. D. W. Morgan, J. A. Kitchner.— Trans. Faraday Soc., 1954, 50, 5.
64. J. A. Kitchener, R. N. Barfield.— J. Iron and Steel Inst., 1955, Aug., 324.
65. W. O. Philbrook, B. M. Lasen, M. B. Bever, H. Emrick.— Trans. AIME, 1951.
66. Н. Г. Трубин, Г. Н. Ойкс. Металлургия стали. Металлургиздат, 1957.
67. Л. Даркен, В. Гурри. Физическая химия металлов. Металлургиздат, 1960.
68. П. В. Гельд, О. А. Есин. Физическая химия пирометаллургических процессов, т. I. Свердловск, 1962.
69. С. Т. Конобеевский.— ЖФХ, 1930, 3, вып. 3, 614.
70. T. Saito.— Sci. Rept. Tohoku Univ., 1958, N 3, 259.
71. N. Owen.— J. Iron. and Steel Inst., 1957, N 2, 117.
72. А. Я. Храпов, В. П. Чернобровкин.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1958, № 5, 41.
73. Д. П. Иванов.— Сб. «Получение отливок из высокопрочного чугуна». Изд-во АН СССР, 1955, 36—63.
74. Н. А. Фигуровский. Седиментометрический анализ. Изд-во АН СССР, 1950.
75. А. А. Вертман, А. М. Самарин, Я. М. Якобсон.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 3, 17.
76. H. J. Sifton, O. Scherby.— Trans. ASM, Quart., 1963, 55, 757.
77. Т. Кройт. Наука о коллоидах. ИЛ, 1955.
78. А. А. Бочвар, О. С. Жадаева.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1947, № 4, 419.
79. В. М. Глазов, В. А. Вигдорович. Микротвердость металлов. Металлургиздат, 1960.
80. С. И. Филиппов. Теория процесса обезуглероживания стали. Металлургиздат, 1956.
81. К. Г. Курочкин, П. Е. Нижельский, П. В. Умрихин.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1957, № 2, 19—27.

82. А. Ю. Поляков.— Сб. «Вакуумная металлургия», Металлургиздат, 1962, 7.
83. И. Н. Богачев. Металлография чугуна. Металлургиздат, 1962.
84. В. И. Лакомский, В. И. Явойский. Газы в чугунах. Киев, Гостехиздат, 1960.
85. K. Ubellohde. Graphite and its crystal compounds. London, 1960.
86. П. М. Арсентьев, Н. Г. Виноградов, С. И. Филиппов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 3, 11—20.
87. А. А. Романов, В. Г. Кочегаров.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1963, № 3, 90.
88. Д. Аксой. Вакуумная металлургия. ИЛ, 1959, 178.
89. H. Schenck, M. Grohberg, K. Haffman.— Arch. Eisenhüttenwesen, 1963, 2, 93.
90. О. Кубашевский, Г. Эванс. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1950.
91. И. П. Егоренков.— Литейное производство, 1955, № 7, 20.
92. M. Olette.— C. r. Acad. sci., 1962, 254, 2322.
93. Р. П. Кренцис, П. Г. Гельд, Н. И. Серебренников.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 11, 5.
94. П. В. Гельд, О. А. Есин. Физическая химия пирометаллургических процессов, т. 2. Изд-во «Металлургия», 1964.
95. В. И. Просвирин.— Вестн. металлопромышленности, 1937, вып. 12, 102.
96. В. М. Гуттерман.— Изв. СФХА, 1949, 19, 452.
97. Р. С. Рабкин.— ЖПХ, 1956, 30, № 5, 791.
98. Д. К. Белашенко, Чжан Жун-Шен.— ЖФХ, 1963, вып. 5, 1126—1129.
99. C. Barret.— Disc. Faraday Soc., 1948, N 4, 15.
100. В. И. Явойский. Теория процессов производства стали. Металлургиздат, 1962.
101. А. А. Вертман, В. К. Григорович, Н. А. Недумов, А. М. Самарин.— Докл. АН СССР, 1964, 159, № 1, 121.
102. Ю. А. Нехендзи, А. М. Самарин.— Труды Мин-ва трансп. машиностр., 1946, № 5, 3.
103. Н. Г. Гиршович. Чугунное литье. Металлургиздат, 1949, 19.
104. К. П. Бунин, Г. И. Иваццов, Я. Н. Малиночка. Структура чугуна. Машгиз, 1952.
105. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Докл. АН СССР, 1960, № 3, 629; 1960, № 2, 134, 326; Изв. АН СССР, ОТН, 1960, № 6, 162; Труды ИМЕТ, 1960, вып. 10, Изд-во АН СССР, Изв. АН СССР, ОТН, 1962, № 6, 37; Докл. АН СССР, 1963, т. № 2, 342; Докл. АН СССР, 1964, т. № 2, 155; Изв. вузов. Черная металлургия, 1964, № 7, 19—24; Литейное производство, 1964, № 8, 26—35; 1965, № 3, 25—27; 1964, № 10, 30—40; 1965, № 2, 27; Докл. АН СССР, 1964, 159, № 1, 121; Металлы, 1966, № 3, 19.
106. Y. Matuyama.— Nature, 1950, 183, 670.
107. C. Walker.— Nature, 1957, 180, 1184.
108. Nickel, W. Gruhl, Gunter.— Giesserei, 1954, 41, 453.
109. H. L. Riley.— Full, 1945, 24, 8, 43.
110. R. C. Groft.— Proc. 3 Conf. on Carbon, 1959, 321.
111. W. S. Owen, B. G. Street.— J. Iron and Steel Inst., 1951, 167, part 2, 113.
112. M. Nacken, E. Piwowarsky.— Giesserei, 1954, 41, 18, 453.
113. Y. E. Rehder.— Amer. Foundryman, 1949, 16, N 3, 33—37, 1952, 21.
114. П. К. Лепинь.— Усп. хим., 1940, 9, вып. 5.
115. К. И. Шолов.— Kolloid-Z., 1930, 52, 107.
116. H. P. Boehm, A. Claus, U. Hoffmann.— Proc. 4th Conf. on Carbon, 24, N. Y., 1960.
117. R. J. Dieffendorf.— Proc. 46th Conf. on Carbon, 483, N 4, 1960.

118. З. Зигель.— Конференция по мирному использованию атомной энергии, т. 9, Гостехиздат, 1952, 392.
119. В. Т. Бурцев, А. А. Вертман, А. М. Самарин, Г. Филипп.— Литейное производство, 1965, № 3, 24.
120. А. А. Жуков.— Литейное производство, 1966, N 1, 24.
121. J. Chipman, A. Rist.— Phys. Chem. of Steelmaking, N 4, 1958, 25.
122. З. М. Рогачевская. Диаграммы состояния металлических систем. Изд. ВИНТИ, 1964, вып. 8, 254, № 2.
123. A. E. Alexander, P. Johnson.— Science, 1949, 2, 611.
124. R. Szymonowicz.— Colloid Chem., 1946, 436.
125. H. P. Boehm, A. Clons, G. Fischer, U. Hoffman.— Proc. 5th Conf. on Carbon, 1961.
126. Л. А. Фейгин, В. Н. Рожанский.— Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 946.
127. Е. В. Мацкевич, П. Ю. Бутягин.— Коллоидн. ж., 1958, № 5, 1965.
128. И. Крамер, Л. Демер. Влияние среды на механические свойства металлов. М., Металлургия, 1964.
129. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Коганова.— Докл. АН СССР, 1956, 111, № 6.
130. Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер.— Докл. АН СССР, 1956, 111, № 6, 653.
131. П. А. Ребиндер, Г. М. Бартнев, И. В. Юдина.— Коллоид. ж., 1958, № 5; 655.
132. П. А. Ребиндер.— Юбилейный сборник АН СССР. К 30-летию Октябрьской революции, ч. I. М., Изд-во АН СССР, 1947.
133. Г. М. Бартнев.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1955, № 3, 9.
134. В. И. Лихман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика. Изд-во АН СССР, 1960.
135. А. Планкет, В. Д. Кинджери. Графит как высокотемпературный материал. Изд-во «Мир», 1964.
136. М. Фольмер. Цит. по Докл. АН СССР, 1956, 111, № 6, 653.
137. De-Sy-Foundry 1953, 81, № 11.
138. A. Wittmoser.— Foundry Trade J., 1958, 94, 721.
139. A. Wittmoser.— Giesserei, 1953, 18, 3, 8.
140. К. П. Бунин, Ю. Н. Таран. Чугун с шаровидным графитом. Киев. Изд-во АН УССР, 1955.
141. В. П. Павлов.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1957, № 4, 33.
142. П. И. Степин. Технология производства ковкого чугуна. Машгиз, 1960.
143. De-Sy-Metall Progress, 1951, 59, N 6, 475.
144. B. K. Lönberg, E. Schulz.— Z. Metallkunde, 1952, 43, 50.
145. А. Горшков.— Литейное производство, 1955, № 3, 17—21; 1964, № 7, 46—48; Труды ИПЛ, 1959, т. 9, Киев.
146. G. Stadelmeier.— Z. Metallkunde, 1960, 51, N 10.
147. О. А. Есин, Б. Н. Лепинских.— Литейное производство, 1964, № 2, 23.
148. E. Piwowarsky, G. Nickel.— Giesserei, 1955, 4, N 15, 385; 1956, N 16, 412.
149. H. Schiffer.— Giesserei, 1954, 41, 671.
150. Б. С. Мильман. Автореф. докт. дисс.— ЦНИИТМАШ, 1955.
151. В. Маринчек.— Giesserei, 1955, 42, N 6, 121.
152. А. Я. Храпов.— Физика металлов и металловедение, 1957, № 4, 2.
153. И. В. Салли. Физические основы формирования структуры сплавов. Металлургиздат, 1963.
154. J. Kaverian.— Amer. Foundryman, 1958, N 26, 17.
155. E. Piwowarsky, G. Nickel.— Giesserei, 1956, N 16, 141.
156. А. А. Горшков. Чугун с шаровидным графитом, обработанный редкоземельными модификаторами. Киев, Изд-во АН УССР, 1958.

157. В. Ф. Терехова.— Сб. «Вопросы теории и применения редкоземельных металлов и сплавов. Изд-во «Наука», 1964, 124.
158. J. Elliott, M. Wainstein.— Trans. AIME, 1963, 227, N 1, 285.
159. Ван Цзин-тан. Влияние углерода, кислорода, марганца и серы на поверхностное натяжение жидкого железа. Автореф. канд. дисс., изд. ИМЕТ, 1960.
160. W. D. Kingery, A. Halden.— J. Phys. Chem., 1955, 39, 557.
161. P. Kosakewitch.— С. г. Acad. sci., 1953, 236, 2064, Chatel S.
162. И. Е. Брагин, В. И. Шаповалов.— ФММ, 1957, 4, вып. 1.
163. В. Л. Рубан, Н. И. Смирнов.— ЖПХ, 1948, № 22, 1068, 1953, № 26, 110.
164. А. Я. Храпов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1958, № 3, 42; 1963, № 12, 171.
165. В. Е. Васильев, В. С. Барсильович. Труды Ин-та сельхозмеханики АН УССР, 1954, Киев, 34, 17.
166. К. И. Ващенко, К. И. Рудой.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1961, № 3, 7.
167. С. И. Попель, Ю. П. Никитин, А. Н. Иванов. Графики для расчетов поверхностного натяжения по размерам капли. Свердловск, Изд. УПИ, 1961.
168. В. Н. Семенченко. Поверхностные явления в металлах и сплавах. ГИТТЛ, 1957. ✓
169. О. Кубашевский. Термохимия в металлургии. ИЛ, 1956.
170. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Сб. «Свойства металлов в твердом и жидком состоянии». К 80-летию акад. Бардина И. П. Изд-во «Наука», 1964. ✓
- 170а. В. Г. Лютцау.— Завод. лабор., 1959, № 3, 311—315.
171. С. И. Попель, О. А. Есин, Ю. П. Никитин.— Докл. АН СССР, 1952, 83, № 2.
172. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. Гостехиздат, 1963.
173. Б. М. Туровский, А. П. Любимов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 2, 15.
174. В. В. Никонов, Г. М. Бертенев.— Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1962, № 1, 100; Сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». Металлургиздат, 1964, 131.
175. Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко.— Порошковая металлургия, 1964, № 3, 23.
176. В. К. Григорович.— Сб. «Свойства металлов в твердом и жидком состоянии». Изд-во «Наука», 1964, 70.
177. E. R. Ewans.— J. of. Research a. Development (1953), 86—139.
178. Абу-Эль-Хасан, А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1966, № 3, 19—31.
179. П. Я. Агеев.— Сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». Металлургиздат, 1964, 161.
180. Л. А. Большаков.— Сб. научных трудов Ждановского метал. ин-та, Металлургиздат, 1957, 4, 77—87.
181. Н. И. Клочнев.— Литейные свойства чугуна. Машгиз, 1968.
182. К. И. Ващенко, П. В. Авринский, В. Л. Неселовский.— Литейное производство, 1952, № 10, 14—19.
183. Н. И. Клочнев.— Труды совещания по литейным свойствам. М., Машгиз, 1965.
184. П. В. Авринский.— Сб. «Высокопрочные чугуны», Машгиз, 1954, 131.
185. Л. Л. Кунин. Поверхностные явления в металлах. Металлургиздат, 1955. ✓

К заключению

1. А. А. Байков. Собрание сочинений, т. 4. Изд-во АН СССР, 1145.
2. De-Sy-Foundry, 1953, 81, № 11.

3. E. Piwowarsky, G. Nickel.— Giesserei, 1955, 4, 4, 1955, № 15, 1956, 385, № 16, 412.
- ④ В. П. Павлов.— Изв. АН СССР, ОТН, 1957, № 4, 33.
5. А. А. Вертман.— Литейное производство, 1964, № 8.
6. А. А. Вертман. Установки для физико-химического анализа металлических систем. Приборы и стенды. Изд. ВИНТИ П-59-67/9, 1959.
7. Н. А. Ватолин, О. А. Есин, А. А. Востряков.— Физика металлов и металловедения, 1963, 15, вып. 2, 222.
8. Б. М. Туровский, А. П. Любимов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 2, 15.
9. Б. М. Туровский, А. П. Любимов. Изв. вузов. Черная металлургия, 1960, № 5, 28.
10. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Завод. лабор., 1958, № 3.
11. Э. Л. Дубинин, Н. А. Ватолин, О. А. Есин.— Сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». Металлургиздат, 1962, 1.
12. А. А. Вертман, Е. С. Филиппов.— Завод. лабор., 1964, № 5, 831.
13. И. С. Ивахненко.— Труды ЦНИТМАШ, 1966, № 57, 231.
14. Л. П. Филиппов, Р. П. Юрчак.— Вестн. МГУ, 1961, № 1, 110—119.
15. А. А. Вертман, С. Н. Макарова.— Завод. лабор., 1964, № 9, стр. 1151.
16. А. А. Вертман, С. Н. Макарова, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН, Металлы, 1967, № 2, 74.
17. Абу эль-Хасан Абдель Азиз Котб, А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1966, № 3, 19.
18. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Труды ИМЕТ, Изд-во АН СССР, 1960, вып. 10.
19. А. А. Вертман, А. М. Самарин, А. М. Якобсон.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 3, 17.
20. В. Т. Бурцев, А. А. Вертман, А. М. Самарин, Г. Филипп.— Литейное производство, 1965, № 3 и № 5.
21. Н. А. Недумов.— ЖФХ, 1960, № 1, 789.
22. А. А. Вертман, А. М. Якобсон. Тезисы симпозиума по свойствам расплавов. Изд. ИМЕТ, 1967.
23. В. Н. Еременко. Укр. хим. ж., 1962, 28, № 4, 427—440.
24. А. Н. Соловьев, А. Б. Каплун.— Завод. лабор., 1964, № 1, 1965, № 6. Теплофизика высоких температур, 1966, № 4.
25. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов.— Акустический ж., 1966, 12, вып. 2, 145.
26. А. А. Вертман, Б. С. Ломберг, А. Ю. Поляков, А. М. Якобсон.— Завод. лабор., 1965, № 9,
27. В. М. Глазов, В. А. Евсеев, В. Г. Павлов.— Завод. лабор., 1966, № 3, 290.
28. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Труды ИМЕТ, Изд-во АН СССР, 1962, вып. 10, Изд-во АН СССР, 153—155.
29. В. М. Глазов, А. А. Вертман.— Докл. АН СССР, 1958, 123, № 3, 492.
30. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Докл. АН СССР, 1958, 120, № 2, 309.
31. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 2, 83.
32. А. А. Вертман, В. К. Григорович, Н. А. Недумов, А. М. Самарин.— Литейное производство, 1965, № 2, 27.
33. А. А. Вертман, В. К. Григорович, Н. А. Недумов, А. М. Самарин.— Докл. АН СССР, 1964, 159, № 1; 1965, 162, № 6,
34. А. А. Вертман, А. М. Самарин, Б. М. Туровский.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1960, № 6, 123.
35. Ван Цзин-тан, Р. А. Карасев, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1960, № 1.
36. А. А. Вертман, А. М. Самарин, Е. С. Филиппов.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1964, № 7.

37. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Докл. АН СССР, 1960, 134, № 3, 629.
38. L. D. Lucas.— Mem. scient. Rev. Metallurgie, 1964, 61, N 2, 97—116.
39. Фикри И.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 11.
40. В. Пронин. Автореф. канд. дисс. Изд. МИСиС, 1962.
41. А. А. Вертман, А. М. Самарин.— Изв. АН СССР, ОТН, Металлы, 1965, № 1, 46.
42. А. А. Вертман, В. М. Глазов.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1964, № 6, 148.
43. П. И. Сорокин, И. А. Гончаренко, Ю. П. Бабкин— Литейное производство, 1966, № 3, стр.
44. А. А. Вертман, Д. П. Иванов, А. М. Самарин, Е. С. Филиппов.— Литейное производство, 1964, № 10.
45. П. А. Ребиндер.— Юбилейный сборник АН СССР, К 30-летию Октябрьской революции, Изд-во АН СССР, 1947.
46. П. А. Ребиндер, Е. Д. Шуклин.— Коллоид. ж., 1958, вып. 5.
47. Горюнов и др. Эффект Ребиндера. Изд-во «Наука», 1966.
48. Л. И. Ростовцев. Тезисы симпозиума «Свойства жидких металлов», Изд. ИМЕТ, 1967, 113.
49. В. П. Чернобровкин, А. Я. Храпов.— Изв. вузов, Черная металлургия, 1958, № 5, 41.
50. Д. П. Иванов.— Сб. «Получение отливок из высокопрочного чугуна». Изд-во СССР, 1955.
51. Ю. А. Нехендзи, А. М. Самарин.— Труды Мин-ва трансп. маш., 1946, № 5, 3.
52. Ю. А. Клячко.— Усп. хим., 1936, 44, вып. 9, 1314.
53. Ю. А. Клячко.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлы, 1960, № 6.
54. К. И. Ващенко, Л. Сафрони. Магнийевый чугун. Машиностроение, 1960.
55. А. А. Бочвар.— Металловедение, М., Металлургиздат, 1945, 356.
56. Т. Кройт. Наука о коллоидах, т. 1. ИЛ, 1955.
57. К. Уббелодде, Н. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
58. И. Крамер, Л. Лемер. Влияние среды на механические свойства металлов. Металлургия, 1962.
59. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. М., ГТТИ, 1963.
60. Л. А. Верте.— Цветные металлы, 1961, № 6, 61.
61. Э. Л. Дубинин, О. А. Есин, Н. А. Ватолин.— Сб. Экспериментальная механика и методы эксперимента. Изд-во АН СССР, 1966.
62. А. В. Курдюмов и др.— Труды ВИС, 1964, № 2. Москва.
63. К. И. Ващенко, Д. Ф. Чернега, О. М. Бялик.— Труды ВИС, 1964, 115.
64. Д. П. Ловцов. Тезисы симпозиума «Свойства жидких металлов», 1967, 105, Изд. ИМЕТ.
65. А. А. Бочвар, И. Н. Величко, Ю. А. Величко.— Изв. АН СССР. ОТН, 1940, № 1, 13.
66. В. М. Бережанин, Р. Б. Звеницкая, Б. М. Мариановили. Тезисы симпозиума «Свойства металлических сплавов», Изд. ИМЕТ. М., 1967.
67. Ф. К. Горский, М. Е. Махлин. Сб. «Рост кристаллов», т. 3, М., Изд-во АН СССР, 1961, 113.
68. Т. П. Ершова. Автореф. канд. дисс., изд. ЦНИИЧЕРМЕТ, 1960.
69. S. Ochoosh.— Modern Castings, 1965, October, 65.
70. И. В. Салли. Физические основы формирования структуры сплавов. М., Металлургиздат, 1963.
71. Г. И. Погодин-Алексеев, В. В. Панин. Тезисы симпозиума «Свойства металлических расплавов». Изд. ИМЕТ. М., 1967.
72. В. А. Шалашов.— Литейное производство, 1965, № 2, 14.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Строение металлов в жидком состоянии.	10
§ 1. Процесс плавления и особенности теплового движения в жидкостях	12
§ 2. Представления о строении жидкостей	17
§ 3. Связь структуры ближнего порядка расплава со структурой того же металла в твердом состоянии	26
§ 4. Изучение структуры жидкости по изменению ее физических свойств	32
Глава 2. Свойства железа, никеля и кобальта в жидком состоянии	42
§ 1. Плотность железа, никеля и кобальта в жидком состоянии	42
§ 2. Магнитная восприимчивость железа, кобальта и никеля в жидком состоянии	49
§ 3. Вязкость железа, кобальта и никеля	58
§ 4. Прочие структурно-чувствительные свойства железа, кобальта и никеля в жидком состоянии	69
§ 5. Представления об изменении структуры ближнего порядка жидкости	70
Глава 3. Связь между свойствами расплавов и типом диаграммы состояния	73
§ 1. Систематика расплавов	73
§ 2. Свойства жидких сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии	74
Вязкость, электропроводность и магнитная восприимчивость систем с неограниченной растворимостью компонентов	75
Теплота смешения и плотность систем Ni—Cu, Ni—Fe	78
§ 3. Свойства сплавов эвтектического типа	86
Представления о строении эвтектических расплавов	86
Концентрационная зависимость вязкости в эвтектических системах	89
Теплота смешения и плотность эвтектических расплавов	94

§ 4. Сплавы с химическим взаимодействием в жидком состоянии	101
Представления о строении расплавов с химическим взаимодействием	101
Концентрационная зависимость структурно-чувствительных свойств	103
Измерения вязкости и электропроводности жидких сплавов систем Ni—Si и Ni—Sn	103
Вязкость жидких сплавов системы Ni—Al	106
Магнитная восприимчивость расплавов силицидов железа и никеля	108
Теплота смешения и плотность расплавов систем Fe—Si и Ni—Si	109
Термическая устойчивость наследственной структуры ближнего порядка	115
Связь между строением раствора и его свойствами	119
Глава 4. Диаграммы состояния систем Fe—C, Ni—C и Co—C . .	122
§ 1. Система Fe—C	125
§ 2. Системы Ni—C и Co—C	135
Глава 5. Физические свойства железоуглеродистых расплавов . .	141
§ 1. Плотность сплавов железа с углеродом в твердом и жидком состояниях	141
§ 2. Плотность расплавов Ni—C и Co—C	146
§ 3. Вязкость и электропроводность расплавов систем Fe—C и Ni—C	148
§ 4. Влияние кислорода на вязкость и плотность жидкого железа	160
§ 5. Магнитная восприимчивость жидких сплавов системы Fe—C	163
§ 6. Термохимия сплавов железа с углеродом в твердом и жидком состояниях	169
Глава 6. Исследование процесса растворения углерода в жидком железе	180
§ 1. Растворимость углерода и других элементов в жидком железе	180
§ 2. Кинетика растворения углерода в жидком железе	183
§ 3. Оценка размеров микрогруппировок углерода в расплавах и в твердых растворах	192
§ 4. Стабильность свойств железоуглеродистых расплавов	200
Глава 7. Процессы выделения газов из жидкого чугуна	204
§ 1. Влияние температуры на газовыделение из жидкого чугуна	204
§ 2. Кинетика газовыделения при модифицировании жидкого чугуна	211
Глава 8. Состояние углерода в жидком чугуне и процесс графитообразования	217
§ 1. Представления о состоянии углерода в жидком чугуне	217

§ 2. Идентичность структуры графита, выделенного из чугуна, и структуры естественного графита	219
§ 3. Особенности строения поверхностных слоев графита	221
§ 4. О возможности самопроизвольного диспергирования графита в жидком железе	225
§ 5. Оценка достоверности основных положений современных гипотез о механизме графитообразования	228
§ 6. Об одном из возможных механизмов образования глобулярного графита	240
§ 7. Применимость гипотезы для объяснения специфических свойств магниевого чугуна и особенностей его получения	250
Заключение	257
Литература	263

Александр Абрамович Вертман,
Александр Михайлович Самарин
Свойства расплавов железа

Утверждено к печати Институтом металлургии им. А. А. Байкова

Редактор *В. М. Медер*
Художник *В. И. Мешалкин*
Технический редактор *Р. М. Денисова*

Сдано в набор 21/X 1938 г. Подписано к печати 24/III 1939 г. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага № 2. Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 17,7. Тираж 2400 экз. Т-05702.
Тип. зак. № 1312. Цена 1 р. 19 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21
2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1р.19к.

WATERMANS
PEN



THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS